



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : Chimie moléculaire

Présentée et soutenue par *Pauline GUALCO*
Le 11 avril 2012

Titre : *Coordination originale de ligands phosphine-silanes sur le cuivre, l'argent et l'or:
Silanes comme ligands σ -accepteurs et activation de liaisons σ -SiSi*

JURY

Fabien GAGOSZ, Chargé de recherche C.N.R.S. à Palaiseau (Rapporteur)
Feliu MASERAS, Directeur de recherche à l'I.C.I.Q. de Tarragone (Rapporteur)
Corinne AUBERT, Directeur de recherche C.N.R.S. à Paris (Président)
Vincent CESAR, Chargé de recherche C.N.R.S. à Toulouse
Laurent MARON, Professeur de l'université de Toulouse
Didier BOURISSOU, Directeur de recherche C.N.R.S. à Toulouse

Ecole doctorale : *Ecole doctorale Sciences de la matière*
Unité de recherche : *Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée*
Directeur(s) de Thèse : *Laurent Maron et Didier Bourissou*
Rapporteurs : *Fabien Gagosz et Feliu Maseras*

A Papo,

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury de thèse qui ont accepté de juger mon travail et provoquer une discussion scientifique très intéressante. Messieurs Feliu Maseras et Vincent Gagosz pour avoir accepté de rapporter mon travail, Madame Corinne Aubert, qui a présidé mon jury et Vincent César pour son expertise scientifique.

Je voudrais ensuite remercier mes directeurs pour m'avoir donné l'opportunité de faire cette thèse il y a trois ans et un peu plus. Tout d'abord, Laurent, malgré le fait que ce soit peu côtoyé, tu as toujours été présent pour répondre à mes questions, et m'a initiée à la chimie théorique. Et enfin Didier, qui m'a accueilli dans son équipe. Je tiens à te remercier pour ton expertise, la persévérance et la rigueur, des qualités indispensables à un chercheur que tu nous inculques. Mais également pour ta patience et ta compréhension à notre égard. Plus particulièrement, je voudrais te remercier pour m'avoir permis de faire mon stage à Bristol, et m'avoir apporté tes conseils éclairés lors de ma recherche de post-doc.

Maintenant, au tour d'Abder, un paragraphe pas facile à écrire ... Si ma thèse a été super, c'est bien grâce à toi, mon co-encadrant. Tu as toujours repoussé mes limites, demandé plus que ce que je pensais être capable de faire. Tu m'as également toujours parlé franchement que ce soit dans les bons ou dans les mauvais moments. Et même si sur le coup je te détestais, je me rends bien compte que c'était pour mon bien. Mais au delà d'une relation professionnelle, c'est un ami que j'ai trouvé... Merci encore pour tout, et à très bientôt.

Blanca, merci pour ton accueil chaleureux dans « ton » bureau, et surtout pour toutes les discussions scientifiques et les conseils plus personnels à longueur de journée... Merci également à Gwena qui nous a mis tout de suite dans « l'ambiance ambiphile » dès notre arrivée dans l'équipe. Merci pour ta disponibilité et les conseils avisés que tu m'as donné pour ma soutenance.

Merci également à Karinne, qui m'a également initiée à la chimie théorique, pour tous les conseils précieux que tu m'as donnés.

Ce qui me conduit tout droit à remercier les « anciens » qui m'ont fait une place dans le bureau quand je suis arrivée. Marie (Il me faudrait encore un manuscrit pour exprimer tous mes remerciements à ton égard. Merci pour m'avoir intégrée vitesse grand V, pour m'avoir transmis ta passion du HFA, et surtout merci d'être toujours présente dès que j'ai besoin d'un conseil), Aurélie A. (Vive les cours d'aqua" tout ce qui est possible", bodycombat, zumba, CXWorks (© !!!). T'inquiète les gens vont finir par adhérer à tes chorégraphies. Merci de m'avoir permis de décompresser lors de ces derniers mois. Désolée de t'avoir fait trainer lors de tes pauses pour papotages intempestifs ...), Suzana (Voisine de paillasse incomparable, « Salut Petite », ton accent andalous restera gravé dans ma mémoire), Damino's (thé mec entouré de gonzesses !!!, merci pour ces lundis matin racontage de week-end, et de m'avoir fait saliver avec tes bons petits plats et les liquides les accompagnants. Wedding men impeccable, si jamais tu en as marre de la chimie... A quand une autre invitation pour être juges à un concours des vins, mais dans ta nouvelle région ???), Raluca (Salut, avec l'accent svp !!!), Pascal (un gâteau au chocolat, du café, t'aurais pas une idée parce que je voudrais faire un truc avec le machin là ?), Olivier (OTB, Heuuu... je vais faire une colonne ! Merci pour tous les conseils précieux que tu m'as donné ...), Féthi ou je devrais dire Benchonchon (arrivé quelques mois après moi, Allez l'Allemagne !!! Grâce à toi j'ai découvert une culture que je ne connaissais pas, d'abord par tes paroles et puis parce que j'ai vu ton pays. Merci pour nos dernières vacances !!! Et puis t'inquiète pas tu tiens le bon bout ...).

Puis les nouvelles générations sont arrivées : Fany (la petite espagnole, *Viva El Real*, « Qu'es cé qué ye suis rigoloté », malgré quelques discussions parfois houleuses j'ai passé de bons moments à tes cotés. Merci d'avoir été là dans les moments difficiles. Fait quand même attention aux tubes RMN ☺, bon courage pour la suite), Noël (*Viva El Barça !!!* Et une dernière pour la route : *Vamooooooooossss Federer !!!* Merci pour les questions en group-meetings, et tes danses endiablées qui te caractérisent), Eric (le canadien, éclate toi bien à Amsterdam), Jérôme (le tarbais, Maître du thé glacé), Aline (Mais déééstressse, ♪ *Hold on to the dream* ♪, Merci pour les bons moments passés ensemble), Nico L. (Bon courage pour ta nouvelle vie), Olivier B. (le blond te va super bien. A méditer !), Marc (Heu Max... heu non Marco Pfff c'est pas facile. Tu as égayé mes derniers mois au labo, merci. A priori tu ne liras jamais ces mots, mais quand même ...), et enfin Max (Ce fut un réel plaisir pour moi de te passer le relais. Tu vas faire des étincelles. T'inquiète, tu vas en venir à bout de cette satanée Si-C. « j'aurais une petite question ... ». Merci, aussi pour tous les conseils pour ma future vie germanique).

Je voudrais remercier tous les autres étudiants et post-doctorants du LHFÀ, Florie (partenaire du mois d'août), Sophie, Nico D., Nico T., David (le pompier), Thibault (Wikisport. J'ai encore une question : Quelle équipe a été championne du monde de bobsleigh au Zimbabwe en 1974 ?), Romain White (les Maldives !), Etienne (le pro des abdos et des pompes), Faouzi (la méga forme), Hélène, Martha, Juliette, Norio, Ricardo, Yohan, Yannick, Jordi, Xabi, Dimitri, Maanue, Issam et tous ceux que j'ai oublié.

Merci également aux personnels techniques et administratifs, Olivier V. (toujours une histoire à raconter. Après on dit que c'est les filles les bavardes, pourtant je sais de quoi je parle !!! Merci pour les concours de pétanques, pour l'aide à la préparation du pot), Christian (une petite masse steu'p), Maryse (Merci pour tout), Isabelle (heu je crois qu'il y a un problème à la boîte à gant, au karl-fischer ect...), Nathalie M. (la pro des HRMS), Nathalie S. (merci pour ta compréhension), Sonia (Tu peux venir voir des cristaux steup' merci pour ta patience) ? Marc, Pierre, Caroline et Claude (merci pour votre patience ...)

Il y a aussi toutes les personnes que j'ai rencontrées à Bristol. J'adresse d'abord mes remerciements au Professeur Ian Mannes qui m'a accueilli dans son groupe. Puis, Joe (Thanks for my welcoming and all pub session, Good Luck with your new life), Max and Riccardo (nice trips we made !), Laurent (Merci pour la saint Patrick ! C'est un plaisir de t'avoir rencontré, merci d'avoir traversé la manche pour ma soutenance), Nina (nice discussions in a cocktail place), Andy, Ally, James, Dave, ...

Et parce qu'il n'y a pas que la chimie dans la vie, j'ai une pensée pour ceux qui sont présents dans ma vie depuis un bon bout de temps. Laure et Cédric (indissociables à mes yeux, nos retrouvailles tous les ans au JIM comptent beaucoup pour moi), Ludi, Pouet, Helen, Julien. Enfin, je voudrais remercier deux personnes qui me sont très chères : François et Laëtitia. Merci pour les fous rires, les balades, les activités toujours originales quand on vient vous voir (Roussillon, les marais salants ☺...), les gaufres du petit dej', les blind tests. Merci aussi d'être là pour les galères (promis la prochaine fois on prendra des peintres, quoique !!!).

J'ai une pensée pour Mr. Pislott, mon professeur de physique-chimie en seconde. J'aurais aimé vous dire que si j'ai choisi cette voie c'est grâce à vous. Vous manquez de des générations d'élèves ...

Et enfin je ne serais sûrement jamais arrivée jusqu'ici sans le soutien inconditionnel de ma famille. Je remercie mes parents pour m'avoir soutenue, et toujours encouragée. Même si vous n'avez pas toujours compris ce que je faisais, ni pourquoi je le faisais, vous m'avez toujours laissé libre dans mes choix (désolée papa je ne serais pas archéologue...). Amé, tu as toujours su être à mon écoute, félicitations pour avoir su faire de cette qualité un métier (je te souhaite toute la réussite possible avec ton cabinet), et Liv je suis fière

*de toi. Je crois que maintenant tu as trouvé Ta voie (quand est ce que tu y pars à ce tour de France ?!?).
Merci à tous les quatre de m'avoir entourée pendant ces 28 dernières années.*

*Et enfin Jérémie, je crois que sans toi je n'aurais jamais eu la force de faire cette thèse. Merci d'avoir
toujours été avec moi dans les bons moments comme dans ceux de doute. Merci de m'avoir supportée,
encouragée pendant la phase de rédaction. Je sais que ce n'était pas une période facile pour toi, mais tu as
quand même su être à mes côtés. Je ne pourrais jamais te dire assez merci. TM...*

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été effectués au « Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée » à l'Université Paul Sabatier de Toulouse sous la direction de Laurent Maron (LPCNO, Toulouse) et de Didier Bourissou (HFA, Toulouse). Les études théoriques ont été réalisées par Laurent Marron, Professeur et Maxime Mercy, doctorant du laboratoire LPCNO de l'INSA à l'Université Paul Sabatier de Toulouse et K. Miqueu, chargée de Recherche à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Conditions générales de manipulation

Les réactions nécessitant une atmosphère inerte sont effectuées sous argon sec. Les solvants utilisés sont fraîchement distillés sous argon et séchés selon les méthodes appropriées : le dichlorométhane, le pentane, l'acétonitrile et le chloroforme sur hydrure de calcium ; le tétrahydrofurane, l'éther diéthylique, le benzène et le toluène sur sodium. Le THF, le pentane, le dichlorométhane, toluène et diéthyler ont également pu être séché avec le purificateur de solvant MBraun SPS-800 sur des colonnes filtrantes remplies de tamis moléculaire de 0.4 nm. Les chromatographies sont réalisées sur colonne de silicagel (60-100 Mesh) ou sur plaques préparatives Merck Silicagel 2mm, avec indicateur de fluorescence F_{254nm}.

Appareillage

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

RMN en solution : Bruker Avance 300, 400 et 500

RMN à l'état solide AMX 400

Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles, et exprimés en ppm. Les références sont le tétraméthylsilane pour le ¹³C et le ¹H, le CFC₃ pour le ¹⁹F, l'acide phosphorique (solution à 85 %) pour le ³¹P, tétraméthylstannane pour le ¹¹⁹Sn. Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), sept (septuplet), m (multiplet), br (broad, signal large). Le suivi des réactions à basse température a été réalisé sur le spectromètre Bruker Avance 400, de -80°C à 20°C.

Rayons X (RX) :

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées par Nathalie Saffon-Merceron et Sonia Ladeira sur diffractomètres Bruker-AXS CCD-1000 et Bruker Kappa APEX II , Bruker-AXS APEX-II au niveau de la Structure fédérative Toulousaine en Chimie Moléculaire et par le Pr Antonio, L. Llamas-Saiz de l'université de Santiago de Compostela

(Espagne) sur un diffractomètre Bruker X8 Kappa APEXII. L'affinement a été réalisé par les programmes SHELXS-97ⁱ et SHELXL-97.ⁱⁱ

Point de fusion :

Appareil digital Electrothermal.

Spectroscopie de masse :

Les spectres de masse ont été réalisés en utilisant la méthode d'ionisation par électrospray (ESI) sur un spectromètre Waters LCT.

Microanalyse :

Les analyses élémentaires ont été réalisées avec un appareil Perkin Elmer 2400 série II (LCC, Toulouse) et sur un Microanalyseur Flash EA1112 CHNS/O Thermo Electron (Centre régional de mesures physiques de l'Ouest, Rennes)

GC/MS

Le chromatographe utilisé est un PerkinElmer Clarus 500 couplé à un spectromètre de masse PerkinElmer Clarus 560. La colonne BXP5 apolaire (méthyldisiloxane à 5%phénylsiloxane) est utilisée.

Etudes théoriques

Les études théoriques ont été réalisées avec le logiciel de calcul Gaussian 03.ⁱⁱⁱ Les différentes structures ont été optimisées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec les fonctionnelles et les bases détaillées dans les Parties expérimentales de chaque chapitre. Quand cela s'est avéré nécessaire, des orbitales de polarisation ont été ajoutées sur les atomes lourds.

ⁱ G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. 1990, A46, 467.

ⁱⁱ G. M. Sheldrick, Göttingen 1997.

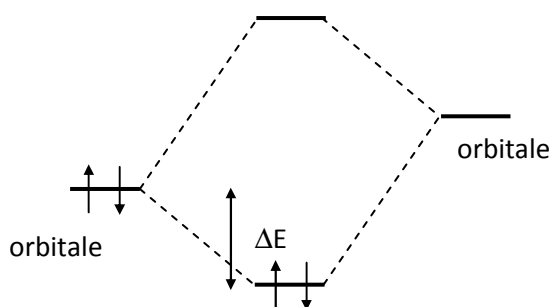
ⁱⁱⁱ Gaussian 98, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratman J. C. Burant S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. K. Rabuck, Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98*, Revision A.11.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2001**.

Une analyse des valeurs propres de la matrice de dérivés 2nde (matrice Hessienne) a été menée de façon systématique afin de confirmer que les structures optimisées étaient bien des minima sur la surface de potentiel (minimum : toutes les valeurs propres sont positives).

Les énergies des différentes structures obtenues ont été corrigées par "l'énergie de point zéro" (plus communément appelée zero point energy ou ZPE). Il s'agit d'une correction apportée à l'énergie électronique de la molécule qui tient compte du fait que même à une température de 0 K, une molécule connaît des phénomènes vibrationnels.

Des calculs de type NBO^{iv} (Natural Bond Orbital) ont été effectués afin de décrire les différentes interactions étudiées. Il s'agit d'un traitement mathématique des fonctions propres, obtenu après un calcul itératif, permettant de localiser les doublets électroniques soit sur deux centres (liaison), soit sur un centre (paire libre). Un tel calcul permet de représenter les fonctions propres initiales sous une forme localisée correspondant au modèle de Lewis. Une paire libre, localisée sur un seul centre, est développée sur les orbitales atomiques de l'élément concerné. Une orbitale σ ou π est développée sur les orbitales atomiques s, p, d des deux centres impliqués dans la liaison. Un tel calcul permet entre autre :

- de mettre en évidence des orbitales moléculaires naturelles localisées (NLMO : Natural Localized Molecular Orbital) rendant compte de l'interaction métal – ligand.
- de connaître la participation des orbitales atomiques s ou p dans une liaison, une paire libre ...
- de déterminer les interactions stabilisantes entre une orbitale occupée et une orbitale virtuelle et d'en estimer la valeur ΔE .



Les différentes orbitales frontières et NLMO ont été tracées grâce au logiciel Molekel.^v

^{iv} a) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899-926. b) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7211-7218.

^v a) P. F. Flükiger, Development of the molecular graphics package MOLEKEL and its application to selected problems in organic and organometallic chemistry, thèse, Université de Geneva, Suisse, **1992**. b) S. Portmann, H. P. Lüthi, MOLEKEL : An Interactive Molecular Graphics Tool. *Chimia*, 54, **2000**.

Choix des références pour les Rayons covalents et de Van der Waals

Dans de nombreux cas, nous avons comparé les distances mesurées dans les structures obtenues par diffraction des RX aux rayons covalents et rayons de Van der Waals des atomes impliqués. Les sources que nous avons utilisées pour ces comparaisons sont les articles de Batsanov^{vi} (2001) pour les rayons de Van der Waals et de Alvarez^{vii} (2008) pour les rayons covalents.

Notation

Afin d'alléger la lecture de ce manuscrit, une notation a été introduite pour désigner les ligands et les complexes qui ont été décrits ou mentionnés dans ce travail.

Les ligands seront notés **NPER₂** où :

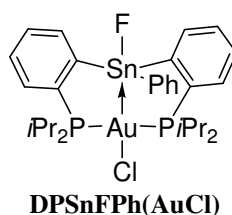
N désigne le nombre de groupes **Phosphino** : M (mono) pour un, D (di) pour deux, T (tri) pour trois,

E désigne le symbole chimique de l'élément utilisé.

R désigne les substituants portés par **E**.

Enfin les complexes neutres seront notés **(NPE)ML_n**

Exemples de Notation :



^{vi}S. S. Batsanov, *Inorganic Materials* **2001**, 37, 871-885.

^{vii}B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.

Abbreviations et sigles

Ar	Aryle
Alk	Alkyle
AIM	Atoms In Molecules
BCP	Bond Critical Point
CDCl ₃	<i>d</i> -chloroforme
Cp	Cyclopentadiényle
(<i>n</i> , <i>t</i>)Bu	<i>n</i> , <i>tertio</i> -Butyle
COD	Cyclooctadiène
Cov	Covalent
Cy	Cyclohexyle
DBU	DiazaBicyclo[5,4,0]-7-Undécène
DFT	Density Functional Theory
DRX	Diffraction des rayons X
E ₁₃	Eléments du groupe 13
E ₁₄	Eléments du groupe 14
ELF	Electron Localization Function
ESI	Ionisation par Electrospray
Et	Ethyle
EXSY	Exchange Spectroscopy
Flu	Fluorène
HETCOR	HETeronuclear CORrelation
HOMO	Orbitale plus haute occupée
HOTf	Acide trifluorométhanesulfonique
<i>i</i> Pr	Isopropyle
IPr	1,3-bis(2,6-diisopropylphényle)imidazol-2-ylidène
IMes	1,3-bis(2,4,6-triméthylphényle)imidazol-2-ylidène
LUMO	Orbitale plus basse vacante
m.p.	Température de fusion
M ¹¹	Métaux du groupe 11
Me	Méthyle
Mes	Mesityle
MeOH	Méthanol
NBO	Natural Bonding Orbital
NOESY	Nuclear Overhauser effect spectroscopy
NHC	Carbène N-hétérocyclique
NTf ₂	tri(fluoromethylsulfonyl)imide
OM	Orbitale moléculaire
PES	potential energy surface
Ph	Phényle
RMN	Résonance magnétique nucléaire
TA	Température Ambiante
THF	Tétrahydrofurane
tmeda	Triméthylethylene diamine
TMS	Triméthylsilane
SIpr	1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)imidazolin-2-ylidène
UV	Ultra-violet
VDW	Van der Waals

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
A. Différents modes de coordination du silicium	1
B. Objectif de ce travail de thèse.....	4
Références	7
CHAPITRE I :	9
Coordination de silanes et stannanes sur l'or comme ligands σ-accepteurs	
A. Introduction.....	11
1. Travaux antérieurs	11
B. Les éléments du groupe 14 comme σ-accepteur.....	14
1. Hypervalence au sein du groupe 14	14
a. Indicateurs expérimentaux de la formation d'espèces hypervalentes	15
b. Composés hypervalents du groupe 14 avec des bases organiques	16
2. Interaction de type donneur-accepteur entre un centre métallique et un élément du groupe 14	18
a. Systèmes contraints : l'interaction $M \rightarrow E_{14}$ est-elle présente ?	18
b. Exemples d'interaction $M \rightarrow Si, Sn$	19
C. Coordination d'un ligand stannane sur l'Au(I)	20
1. Les ligands phosphine-stannanes	21
a. Synthèse	21
b. Etude d'une interaction $P \rightarrow Sn$	22
2. Coordination des ligands diphosphine-stannanes sur l'or	24
a. Etude de l'interaction $Au \rightarrow Sn$ en solution et à l'état solide.....	24
b. Etude théorique de l'interaction $Au \rightarrow Sn$	26
D. Cas des ligands silanes : acidité de Lewis amoindrie	29
1. Synthèse des ligands.....	29
2. Etude de la coordination	30
a. Deux groupements électroattracteurs : cas favorable	30
b. Variation autour du silicium	35
c. Absence d'élément électroattracteur : limite pour la présence d'une interaction ?	42
E. Interaction $Au \rightarrow Si$ supportée par trois anses phosphorées	43
1. Synthèse du ligand.....	43
2. Etude de la coordination	44
F. Comparaison de l'interaction $Au \rightarrow Sn$ et $Au \rightarrow Si$.....	48
G. Conclusion	50
Références	52
Partie expérimentale et théorique	55

CHAPITRE II :	77
Coordination et activation de disilanes avec les métaux du groupe 11	
A. Introduction	79
B. Liaison σ-SiSi supportée par deux bras phosphorés : coordination sur le cuivre et l'argent	80
1. Synthèse des ligands	80
2. Etude de la coordination	81
a. Etude expérimentale	81
b. Etude théorique	85
3. Etat de l'art sur les complexes σ -SiSi avec les métaux de transition	90
4. Complexe σ avec les métaux du groupe 11	92
C. Coordination sur un fragment d'or(I)	94
1. Etude préliminaire	94
2. Etude expérimentale	95
3. Etude théorique	98
4. Changement de degré d'oxydation de l'or : processus redox Au(I)/Au(III) ?	102
a. Les étapes élémentaires d'addition oxydante – élimination réductrice menées par l'or	102
b. La catalyse à l'or impliquant un cycle redox à deux électrons ?	104
D. Variation du centre métallique : le palladium(II)	107
1. Etude de la coordination	107
2. Ligand phosphine-silyle sur les métaux du groupe 10	110
E. Etude de la coordination du ligand diphosphine-disilane avec un espaceur plus court	112
1. Synthèse du ligand	112
2. Etude de la coordination	113
a. Sur un fragment d'or (I)	113
b. Sur un fragment de Pd(0)	115
F. Conclusion	117
Références	119
Partie expérimentale et théorique	121
CHAPITRE III :	143
Activation de liaisons σ-SiSi avec l'or :	
de la généralisation du processus à la réactivité des complexes silyles	
A. Introduction	145
B. Généralisation du processus d'addition oxydante sur l'or	152
1. Liaison σ -SiSi supportée par un bras phosphoré	152
a. Synthèse du ligand	152
b. Coordination sur un fragment d'or(I)	153
c. Etude théorique	154
2. Observation du processus d'addition oxydante dans un système intermoléculaire	155

C. Evolution en solution des complexes di- et monophosphine d'or (III) bis(silyle).....	163
1. Formation de siloxane	163
a. Etude expérimentale	163
b. Appréhension du processus	166
2. Réactivité du complexe d'or(III) monophosphinedisilane	169
D. Réactivité des complexes bis(silyle) d'or (III).....	171
1. Introduction	171
2. Du système intramoléculaire	172
3. Vers la réactivité intermoléculaire.....	175
4. Eclaircissement du comportement : hypothèses mécanistiques	179
a. Réaction de disilylation catalysée au cuivre : étude bibliographique	179
b. Etude de la réaction de disilylation avec l'or.....	181
c. Hypothèses mécanistiques	187
E. Conclusion	188
Références	190
Partie expérimentale et théorique	193
CONCLUSION GENERALE	209
ANNEXES	215

Introduction Générale

La classification périodique des éléments, également appelée tableau de Mendeleïev, est primordiale pour les chimistes. Les éléments y sont classés par lignes et colonnes en fonction de leur configuration électronique. Au sein d'un même groupe, les éléments présentent des propriétés chimiques très voisines. Ils forment généralement le même nombre de liaisons, voire présentent des réactivités similaires.

Le carbone, à la base de la vie organique, et le silicium, semi-métallique, à l'origine de la révolution informatique, sont tous les deux des éléments du groupe 14. Toutefois, ils présentent des propriétés assez différentes.

Le silicium peut facilement étendre sa valence, tandis que ce phénomène est très difficile pour le carbone. A l'inverse, les composés de basse coordinence (liaison multiple : alcène, alcyne), très communs dans le cas du carbone, sont très difficiles à obtenir dans le cas du silicium.

La chimie de coordination du silicium est très souvent basée sur son analogie avec le carbone. D'ailleurs, la plupart des revues traitant de ligands à base de silicium commencent par une comparaison avec les ligands carbonés correspondants, aussi bien d'un point de vue historique que des propriétés chimiques.

Le chapitre qui suit n'est pas un rapport exhaustif sur la chimie de coordination du silicium mais vise à donner un bref historique des différents modes de coordination qu'il peut adopter. Le contexte bibliographique sera développé dans chaque partie de ce manuscrit, en relation avec les résultats obtenus.

A. Différents modes de coordination du silicium

Au cours des dernières décennies, la chimie de coordination du silicium a connu un développement très important. Différents modes de coordination du silicium ont été mis en évidence (Figure 1).

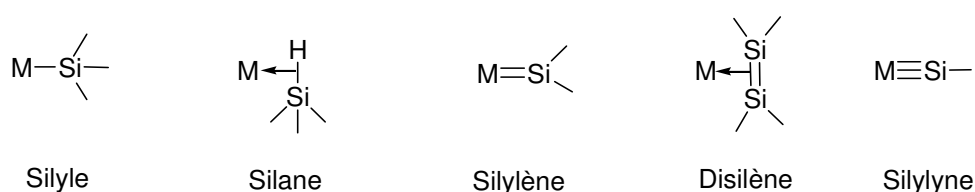


Figure 1 : Différents modes de coordination du silicium

Dans un premier temps, les ligands silyles ont été développés par analogie avec les ligands alkyles. La chimie des complexes de silyles s'est fortement développée durant les quatre dernières décennies, et est encore un domaine de recherche en pleine expansion à l'heure actuelle. Ce domaine de recherche a été initié avec la synthèse du complexe de fer $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeSiMe}_3$ (**A**, Figure 2),¹ par Wilkinson en 1956. Mais, son développement a stagné durant la décennie qui a suivi et n'a vraiment été réinitié que dans les années 1970. Depuis cette période, de nombreux complexes ont été préparés, menant à des applications industrielles telles que l'hydrosilylation des oléfines.

Les complexes silyles sont désormais connus pour presque tous les métaux de transition et pour une grande variété de ligands sur le centre métallique.²⁻⁵ Une des méthodes de synthèse les plus répandues pour la préparation de ces complexes consiste en l'addition oxydante d'hydrosilane.

L'intermédiaire de cette réaction est un complexe σ pour lequel la liaison impliquée lors de l'addition oxydante est coordonnée au centre métallique. Le premier complexe σ avec un silane est un complexe binucléaire de rhénium, caractérisé par Graham en 1969 (**B**, Figure 2).^{6,7} Au début des années 1980, un nouvel intérêt pour les complexes σ de silane a conduit à des avancées majeures dans la compréhension de l'activation des liaisons Si-H. Les substituants du silicium, de par leur propriétés électroniques et stériques, ont un impact significatif, non seulement sur la force de l'interaction $(\text{Si-H}) \rightarrow \text{M}$, mais aussi sur le type de complexe formé (sigma, ou H pontant).⁵

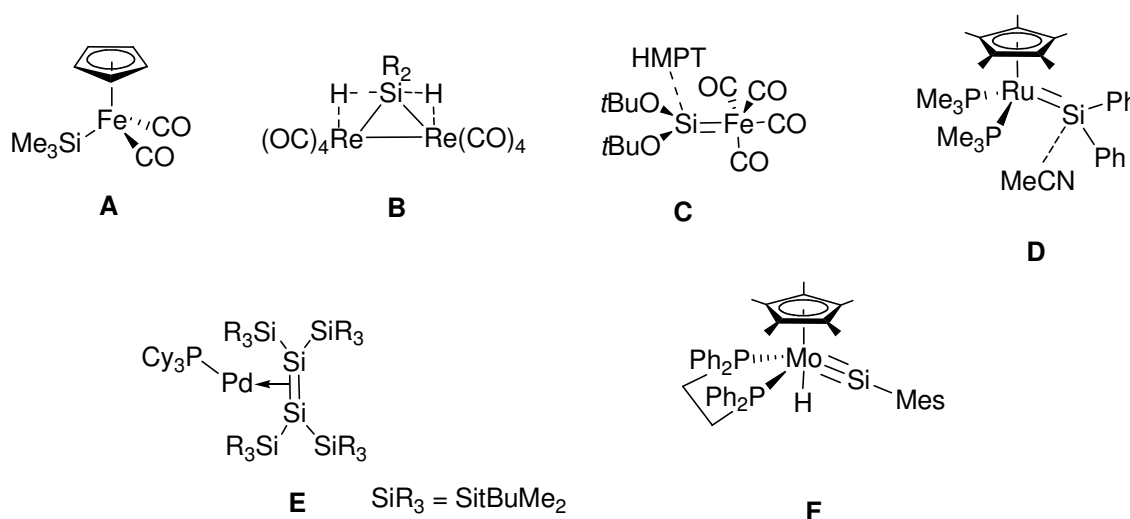


Figure 2 : Exemples de coordination du silicium

Plus récemment, des complexes mettant en jeu un silicium de plus basse coordinence ont également été décrits. En premier lieu, les complexes silylènes, L_nMSiR_2 ont été étudiés. Bien que les complexes métalliques de ce type aient été des cibles synthétiques depuis les années 1960, les premiers composés isolables ont été obtenus il y a une vingtaine d'années seulement. En 1987, des progrès significatifs sont apparus avec la description de deux complexes de silylène stabilisés par une base : $(CO)_4FeSi(OrBu)_2[(OP(NMe_2)_3]$ (**C**, Figure 2) et $[Cp^*(Me_3P)_2RuSiPh_2(NCMe)]^+$ (**D**, Figure 2).^{8,9} La double liaison $M=Si$ des complexes de silylène peut être décrite de la même façon que celle des complexes de carbène, soit par donation σ / rétrodonation π . Cependant, la rétrodonation du métal vers l'orbitale p vacante du silicium est faible en comparaison de ce qui est observé dans le cas des carbènes. Ceci explique donc la forte polarisation de la liaison $M=Si$ ($M^{\delta-}=Si^{\delta+}$) et indique que l'atome de silicium est très électrodéficient. En conséquence, le ligand silylène est souvent stabilisé par une base. Dans ce cas, la rétrodonation a lieu dans l'orbitale σ^* de la liaison $Si-Base$.¹⁰ Le ligand silylène est très actif pour la réaction d'hydrosilylation d'oléfine. En effet, cette caractéristique de forte électrodéficiency du ligand silylène permet l'interaction directe de l'oléfine sur le silicium et facilite la formation de la liaison $Si-C$.^{11,12}

Ensuite, toujours avec un silicium présentant une double liaison, et par analogie aux complexes π d'oléfines, la coordination des disilènes sur des métaux de transition a été étudiée. Alors que le premier exemple de complexe π avec une oléfine date de 1825 (complexe de platine reporté par Zeise),¹³ la chimie de coordination des disilènes n'a réellement commencé qu'à la fin des années 1980.¹⁴ Et ce n'est qu'en 2004 que Kira isole et caractérise un complexe disilène de palladium avec un fort caractère π (**E**, Figure 2).¹⁵ Au préalable, les complexes obtenus étaient plutôt de type métallacycle. La coordination d'un ligand disilène peut être décrite, comme dans le cas des oléfines, par le modèle de Dewar-Chatt-Duncanson.^{16,17} D'après ce modèle, les complexes de métaux de transition η^2 -disilène peuvent être décrits par deux formes limites de résonance : un complexe π et un métallacycle. De façon similaire aux complexes d'oléfines, le caractère π du complexe augmente quand la rétrodonation $M \rightarrow \pi^*$ diminue.

Après ses études sur les doubles liaisons, les recherches se sont orientées vers les ligands silylynes présentant une triple liaison. Le premier exemple d'un complexe avec un vrai caractère silylyne a été reporté par Tilley et Mork en 2003, $[(\eta^5-C_5H_5)(dmpe)(H)Mo\equiv SiMes][B(C_6F_5)_4]$ (**F**, Figure 2) ($dmpe = Me_2PCH_2CH_2PMe_2$).¹⁸

Cependant, il possède une interaction significative entre l'hydrure et l'atome de silicium. Notons que le premier exemple de complexe carbyne avait été reporté dès 1973 par Fischer.¹⁹ La synthèse, la structure et la réactivité de ces complexes de carbyne ont été des sujets de grand intérêt et beaucoup de connaissances ont été acquises.²⁰⁻²³ En effet, ce sont des intermédiaires de la métathèse et de la polymérisation d'alcyne. En comparaison, l'étude de leurs homologues silylènes a été beaucoup moins développée. Depuis cette étude, seulement quelques exemples ont été reportés. Ce domaine de la recherche reste encore à explorer.

On peut également noter que malgré la diversité des exemples étudiés pour la coordination des ligands de silicium, peu d'exemples ont été reportés avec les métaux du groupe 11. Ainsi, on peut trouver des exemples de complexes de cuivre,²⁴ d'argent²⁵ ou d'or²⁶ avec les ligands silyles, et de cuivre coordonnés à des ligands silylènes.²⁷

B. Objectif de ce travail de thèse

Au vu de ce bilan, on constate que la coordination d'espèces du silicium saturées en électrons est peu décrite. Les seuls exemples résultent de la coordination de silanes par une liaison Si-H.

Nous avons alors voulu étudier plus en détail la coordination de fragments SiR_4 et R_3SiSiR_3 saturés en électrons. Deux modes de coordination, très différents, sont concevables. Dans le premier, le ligand peut accepter de la densité électronique par hypervalence ($\text{M} \rightarrow \text{SiR}_4$). Dans le second, le ligand peut donner de la densité électronique au métal par la liaison $\sigma(\text{Si}-\text{Si})$.

En ce qui concerne le métal, notre choix s'est porté sur le groupe 11. En effet, ces métaux de transition se distinguent sensiblement des autres et possèdent des propriétés particulières. Ce sont les seuls pour lesquels la sous-couche d est pleine dans l'état d'oxydation le plus courant (+1). De plus, ces éléments ont un fort intérêt en catalyse, mais leur chimie de coordination et leur réactivité sont moins appréhendées que celle des autres métaux de transition.

L'utilisation de ligands polyfonctionnels chélatants pour la stabilisation et l'étude d'espèces réactives originales est une stratégie puissante en chimie de coordination. Précédemment, dans l'équipe, cette approche a été mise à profit pour étudier un mode de coordination original métal \rightarrow éléments du groupe 13. Lors de cette étude, l'architecture du ligand a été optimisée pour supporter l'acide de Lewis, sans imposer l'interaction.

L'utilisation d'anses phosphorées et d'un espaceur *ortho*-phénylène s'est avérée adéquate. Nous avons utilisé la même stratégie pour supporter les éléments du groupe 14, puis une liaison σ , afin d'étudier leur comportement vis-à-vis des métaux de transition.

Dans un premier temps, nous avons voulu mettre en évidence que les éléments du groupe 14 pouvaient se comporter comme des ligands σ -accepteurs. En effet, de par leur propriété d'hypervalence, ils sont capable d'accepter de la densité électronique. Ce nouveau mode de coordination pour l'étain et le silicium sera étudié, en utilisant le même design de ligand que celui précédemment utilisé dans l'équipe avec les éléments du groupe 13. Le cas de l'étain sera discuté dans un premier temps, celui-ci étant connu pour former des adduits plus fort que le silicium avec les bases organique de Lewis. Grâce à la combinaison d'études spectroscopiques, structurales et théoriques, l'existence d'interactions $\text{Au} \rightarrow \text{Sn}$ et $\text{Au} \rightarrow \text{Si}$ sera démontrée sans ambiguïté.

Nous nous sommes ensuite orientés vers des composés de type disilane. La coordination sur le cuivre, l'argent et l'or d'un ligand diphosphine disilane sera présentée. Les métaux du groupe 11 ont de plus en plus d'applications en catalyse homogène, et notamment pour la transformation de liaisons σ . Mais les intermédiaires de ces réactions sont très peu étudiés. Plusieurs questions se sont posées avant de commencer cette étude. Est-ce que les métaux du groupe 11 sont réellement capables d'activer de telles liaisons ? Peut-on imaginer une rupture totale de cette liaison avec ces métaux ? Nous verrons que le cuivre, l'argent et l'or ont des comportements différents vis-à-vis de la liaison $\sigma\text{-SiSi}$.

Enfin, après avoir constaté un comportement original de la liaison Si-Si vis-à-vis de l'or, nous nous orienterons vers l'étude de la réactivité de ces composés. Dans cette dernière partie, un travail sur le comportement original de l'or sera initié, et ce en étudiant l'évolution en solution des complexes d'or(III) obtenus. Nous présenterons notamment l'insertion d'un atome d'oxygène dans la liaison Si-Si par un cycle $\text{Au}^{\text{I}} \rightarrow \text{Au}^{\text{III}} \rightarrow \text{Au}^{\text{I}}$. Une étude plus poussée de la réactivité des complexes d'or(III) bissilyles permettra de mettre en évidence une réaction formelle d'hydrosilylation. Suite à ces résultats, nous discuterons différentes voies mécanistiques, sur la base de résultats préliminaires

Ce travail de thèse est à la fois un travail de synthèse, de caractérisation et de réactivité qui a été guidé par une réelle motivation de comprendre et d'expliquer les résultats que nous avons obtenus. Ceci avec l'objectif d'apporter une meilleure connaissance des modes de

coordination des ligands silanes, ainsi que des comportements originaux des métaux du groupe 11 vis-à-vis des liaisons σ . Nous nous sommes appuyés pour cela sur un large spectre d'analyses spectroscopiques et structurales, qui ont été parfois précédées, parfois complétées, par des analyses théoriques. Celles-ci ont été menées en partie par Maxime Mercy (Docteur) et Laurent Maron (Professeur) du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets de l'INSA de Toulouse, et par Karinne Miqueu (Chargée de Recherche) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Références

1. Piper, T. S.; Lemal, D.; Wilkinson, G. *Naturwissenschaften* **1956**, *43*, 129.
2. Yu, X.; Morton, L. A.; Xue, Z. L. *Organometallics* **2004**, *23*, 2210.
3. Braunstein, P.; Boag, N. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2427.
4. Corey, J. Y.; Braddock-Wilking, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175.
5. Corey, J. Y. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863.
6. Graham, W. A. G. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 81.
7. Hoyano, J.; Elder, M.; Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4568.
8. Zybail, C.; Müller, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 669.
9. Straus, D. A.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5872.
10. Jacobsen, H.; Ziegler, T. *Organometallics* **1995**, *14*, 224.
11. Glaser, P. B.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13640.
12. Calimano, E.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9226.
13. Zeise, W. C. *Overs. K. Dan. Vidensk. Selsk. Forh.* **1825**, *13*.
14. Pham, E. K.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7667.
15. Kira, M.; Sekiguchi, Y.; Iwamoto, T.; Kabuto, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12778.
16. Dewar M.J.S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71.
17. Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
18. Mork, B. V.; Tilley, T. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 357.
19. Fischer, E. O.; Kreis, G.; Kreiter, C. G.; Müller, J.; Huttner, G.; Lorenz, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1973**, *12*, 564.
20. Mindiola, D. J. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 813.
21. Herndon, J. W. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1889.
22. Frenking, G.; Froehlich, N. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
23. Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145.
24. Cowley, A. H.; Elkins, T. M.; Jones, R. A.; Nunn, C. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 1349.
25. Wagner, H.; Schubert, U. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2101.
26. Monge, O.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 26.
27. Avent, A. G.; Gehrhus, B.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Maciejewski, H. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 321.

Chapitre I :

Coordination de silanes et stannanes sur l'or comme ligands σ -accepteurs

A. Introduction

1. Travaux antérieurs

La capacité qu'ont les acides de Lewis à se comporter comme des ligands σ -accepteurs vis-à-vis des métaux de transition a été postulée dès la fin des années 1960.¹ Les éléments du groupe 13 ($E_{13} = B, Al, Ga$), du fait de leur orbitale vacante, se sont avérés des candidats idéaux pour mettre en avant ces propriétés. Pourtant, la première interaction $M \rightarrow E_{13}$ n'a été mise en évidence qu'en 1979 par Burtlitch et Hughes, entre un complexe de fer anionique $[FeCp(CO)_2]^-$ et le triphénylaluminium ($AlPh_3$).² Dès lors, le concept de ligand σ -accepteur a attiré un intérêt croissant.³

Vingt ans plus tard, aucune interaction $M \rightarrow BR_3$ n'avait été authentifiée structuralement, mais la formation d'interactions $M \rightarrow$ élément du groupe 13 avait été démontrée cristallographiquement pour plus d'une quinzaine d'adduits non-supportés. Cependant, ce type d'interaction n'a jamais été mis en évidence avec le bore. Trois types de fragments métalliques ont été utilisés comme base de Lewis (Figure 1) :

(i) Les métaux carbonyles anioniques des métaux du groupe 6 (Cr, Mo, W)^{4,5}, du fer^{2,6-9} et du cobalt¹⁰.

(ii) Les complexes hémi-sandwichs de ruthénium¹¹ et de rhodium¹² par le groupe de Fischer.

(iii) Le complexe zérovalent dicoordinés $[Pt(PCy_3)_2]$ utilisé par le groupe de Braunschweig.^{13,14}

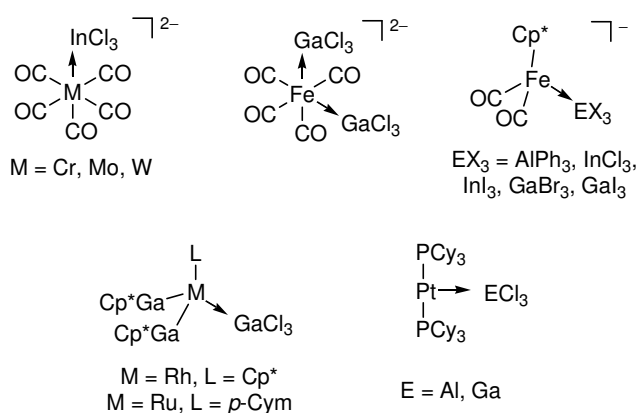


Figure 1 : Exemples significatifs d'interactions non-supportées avec $M \rightarrow E_{13}R_3$ ($E = Al, Ga, In$)

Au cours de la dernière décennie, les interactions de type $M \rightarrow E_{13}$ ont largement bénéficié de la conception de nouveaux ligands polyfonctionnels combinant des sites donneurs et accepteurs d'électrons liés par un espaceur organique. La coordination des sites donneurs à un métal de transition et l'utilisation adéquate d'espaceurs entre les sites donneurs et accepteurs permettent de maintenir l'acide de Lewis proche du métal et donc de favoriser la formation d'une interaction (donneur-accepteur) $M \rightarrow E$ intramoléculaire.

Deux stratégies ont été développées pour obtenir une interaction $M \rightarrow E$ avec ces ligands polyfonctionnels :

- Par activation de liaison E-H dans la sphère de coordination, mis en évidence avec des fragments hydridoborates.
- Par coordination directe de ligands amphiphiles dont l'acide de Lewis ne nécessite aucune modification.

La première stratégie a été étudiée en 1999 par Hill. Il apporte la première preuve irréfutable d'une interaction $M \rightarrow B$ au sein d'un complexe métallaboratrane. Cette interaction a été observée à partir du proligand trishydrido(azoly)borate ($Na[HB(min)_3]$) et du précurseur de ruthénium $[RuClR(CO)PPh_3)_2]$, par activation B-H pour former le complexe ruthénaboratrane (Schéma 1).¹⁵

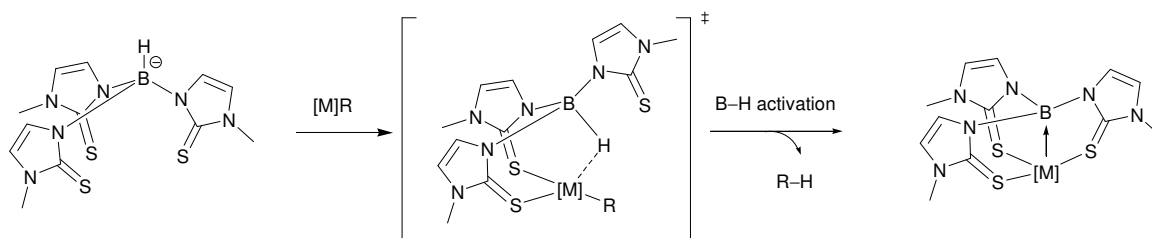


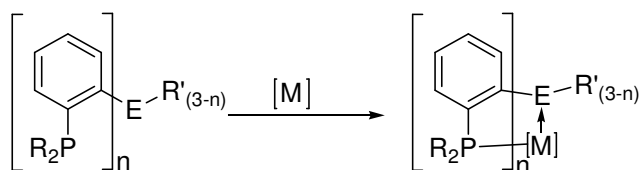
Schéma 1 : Mécanisme général de la formation des métallaboratranes à partir des hydrido tris(méthimazolyl) borates.

Ce travail pionnier a inspiré plusieurs études sur l'utilisation de ligands tris ou bis(imazolyl)borate pour la mise en évidence d'interaction $M \rightarrow B$ avec les métaux de transition allant des groupes 8 à 10.^{3,16}

Parallèlement, la seconde stratégie a été développée au sein de notre groupe. Une famille de ligands combinant un élément du groupe 13 (B, Al, Ga, In) supporté par un, deux ou trois bras phosphorés a été préparée, afin d'étudier et approfondir la compréhension de l'interaction

$M \rightarrow E_{13}$. Ces nouveaux ligands offrent la possibilité d'une coordination directe de l'élément du groupe 13, sans nécessité de l'activation $E_{13}-H$. Ces ligands sont appelés ambiphiles en raison de la présence d'une base de Lewis (phosphine) et d'un acide de Lewis (ici élément du groupe 13) au sein de la même molécule. Les deux sites donneurs et accepteurs sont liés par un espaceur *o*-phénylène, qui positionne l'acide de Lewis à proximité du centre métallique lors de la coordination. L'expérience et les calculs théoriques ont été utilisés conjointement pour mettre en évidence et comprendre la nature de l'interaction $M \rightarrow E_{13}$. Plusieurs paramètres ont été étudiés, afin de sonder la force de l'interaction au sein des éléments du groupe 13¹⁷⁻²⁸ :

- le nombre de bras phosphorés coordinants (1, 2 ou 3),
- le centre métallique allant du groupe 9 à 11,
- l'acide de Lewis (B, Ga, Al, In)
- les substituants sur les groupements phosphines,
- les substituants sur l'acide de Lewis.



n	R	ER'	M
1	<i>i</i> -Pr ₂	BCy ₂ , BFlu	Au(I)
2	<i>i</i> -Pr ₂ , Ph ₂	BPh	Rh(I), Pd(II), Pt(II), Au(I)
		GaCl	Au(I)
3	<i>i</i> -Pr ₂	B	Ag(I), Cu(I), Au(I), Ni(0), Pd(0), Pt(0)
		Ga	Au(I)
		In	Au(I), Pd(0)

Schéma 2 : Etude complète de l'interaction $M \rightarrow E_{13}$ avec des ligands phosphines-éléments du groupe 13

Ces études ont mis en évidence le fait que l'interaction métal \rightarrow acide de Lewis est contraire à ce qui est décrit pour les ligands de type L. Il a été démontré que l'interaction est due à une donation de densité électronique du métal vers le ligand de type Z, et qu'elle n'est pas

accompagnée d'un changement de degré d'oxydation du métal. Avec les ligands de type Z, le centre métallique se comporte comme une base de Lewis, et s'engage dans une interaction donneur-accepteur.³

Ces études ont notamment permis de montrer que ce type de coordination pouvait avoir une influence sur les propriétés géométriques du fragment métallique. Il a été observé que la coordination des ligands phosphine-boranes sur l'or(I) donnait lieu à des géométries inusuelles pour les complexes obtenus. En effet, le complexe d'or diphosphine borane est le premier exemple d'or(I) plan carré, et le complexe d'or triphosphine-borane présente une symétrie originale C_3 en hélice.^{19,22,23}

Les travaux menés sur les éléments du groupe 13 ont démontré que le concept de ligand σ -accepteur était bien plus général qu'on ne l'avait envisagé. Ils ont aussi permis d'approfondir la compréhension de ce mode original de coordination.

Avec l'idée de sonder la capacité des acides de Lewis plus faibles à se comporter comme des ligands σ -accepteurs vis-à-vis des métaux de transition, nous nous sommes proposés d'étudier la coordination d'éléments du groupe 14. Les espèces du groupe 14 sont saturées en électrons. Néanmoins, leur capacité à former des espèces hypervalentes a été mise en évidence dans les adduits avec les bases organiques. Une telle propriété n'a jamais été observée dans le cas où le rôle de base est joué par un métal de transition. Nous cherchions donc à savoir si une interaction métal→élément du groupe 14 (étain, silicium) pouvait être observée.

B. Les éléments du groupe 14 comme σ -accepteur

1. Hypervalence au sein du groupe 14

Les éléments du groupe 14, excepté le carbone, ont la capacité d'étendre leur valence, pour passer d'espèces tétracoordinées « classiques » à des espèces penta ou hexacoordinées.

Le premier facteur gouvernant cette aptitude est un facteur stérique. Le silicium et l'étain sont des éléments plus gros que le carbone, ce qui permet l'approche d'un nucléophile avec une faible répulsion stérique.²⁹

Les composés hypervalents ont été décrits par Hoffmann comme résultants d'interactions à 3 centres-4 électrons (Figure 2).³⁰ Grâce à cette description, il est facile de comprendre l'importance du deuxième facteur, le facteur électronique, qui gouverne l'aptitude des

éléments du groupe 14 à étendre leur valence. En effet, la paire d'électrons apportée par le nucléophile doit pouvoir interagir avec une orbitale vide. Pour les éléments tels que le silicium, le germanium, l'étain et le plomb, l'orbitale vacante σ^* de la liaison E–X (E = Si, Ge, Sn, Pb) est basse en énergie et donc accessible à cette paire électronique, alors que dans l'atome de carbone elle est trop haute en énergie.²⁹

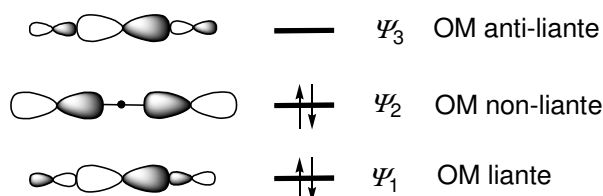


Figure 2 : Orbitales moléculaires (OM) $X \cdots E \cdots X$ impliquées dans une interaction 3c–4e

a. Indicateurs expérimentaux de la formation d'espèces hypervalentes

L'hypervalence de l'étain et du silicium a été mise en évidence dans des adduits avec des bases organiques. Grâce aux études sur les adduits organiques des éléments du groupe 14, un meilleur savoir a été acquis sur les caractéristiques typiques d'une interaction base→élément du groupe 14.³

Les données fournies par les études cristallographiques sont clairement les plus informatives. Les points importants indiquant la présence ou non d'une telle interaction sont :

- La distance entre le donneur et l'élément du groupe 14 qui doit être proche de la somme des rayons covalents³¹ et significativement plus courte que la somme des rayons de Van der Waals.³² Dans l'étude des interactions métal→élément du groupe 13, le ratio r a été défini pour prendre en compte la taille des différents atomes. C'est le rapport de la distance donneur–accepteur sur la somme des rayons covalents. Pour l'ensemble des systèmes comportant une interaction de type donneur→accepteur, le ratio r est compris entre 0.90 et 1.30.³
- La géométrie autour de l'acide de Lewis. Dans le cas des éléments du groupe 14, après coordination sur le centre métallique ou formation d'un adduit avec une base organique, la géométrie autour de l'acide de Lewis évolue du tétraèdre vers la bipyramide à base trigonale. Dans le cas où le métal se place en position apical du métal, la somme des angles de la base de la bipyramide doit être proche de 360°, et

l'angle formé par le métal, l'élément du groupe 14 et le substituant en position *trans* doit être proche de 180° .

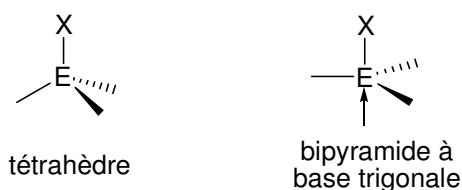


Schéma 3 : Géométrie d'une espèce tétra et pentacoordinée

En solution, la spectroscopie RMN fournit aussi des informations utiles sur la situation de coordination. Les résonnances en RMN ^{119}Sn et ^{29}Si sont typiquement déplacées vers les hauts champs quand on passe d'une espèce tétracoordinée à une espèce penta ou hexacoordinée.³³

b. Composés hypervalents du groupe 14 avec des bases organiques

Les composés de silicium avec une coordination supérieure à quatre sont connus depuis le XIX^{ème} siècle, quand Gay-Lussac³⁴ et Davy³⁵ observèrent indépendamment la formation de l'ion $[\text{SiF}_6]^{2-}$ et l'adduit de SiF_4 avec l'ammoniac (Figure 3). La formation et la caractérisation des composés hypervalents du silicium ont continué depuis à être une thématique suscitant un grand intérêt.³⁶⁻⁴⁰

La chimie des organostannanes est également connue depuis longtemps. L'histoire a débuté en 1849, quand Frankland a isolé le premier spécimen de diiodure de diéthylétain. Cependant, ce n'est qu'au début des années 1960 qu'il fut reconnu que l'atome d'étain pouvait étendre sa valence au-delà de quatre. En effet, du fait des propriétés d'accepteur faible de l'atome d'étain dans les composés tétraorganostannanes, ces composés ont été considérés pendant longtemps comme incapables d'avoir un nombre de coordination supérieur à quatre.⁴¹ Plusieurs composés hypervalents de l'étain ont d'abord été authentifiés par des études spectroscopiques.⁴²⁻⁴⁵ L'adduit entre la pyridine et le chlorotriméthylstannane est le premier complexe de triorganostannane halogéné pentacoordiné à avoir été caractérisé cristallographiquement.⁴⁶ Bien que plus rares, de tels adduits, avec une phosphine comme groupement donneur, ont également été identifiés avec le silicium⁴⁷ et l'étain (Figure 3).⁴⁸

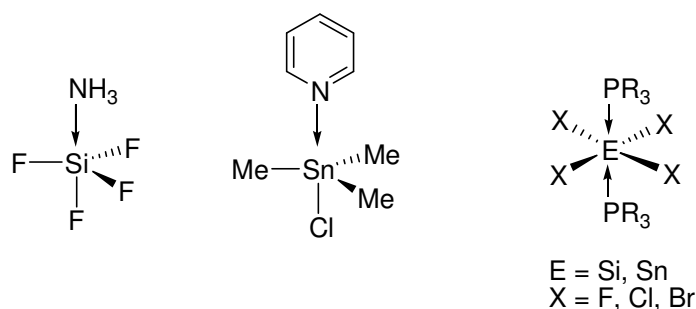


Figure 3 : Interaction non-soutenue entre une base organique et un élément du groupe 14

Les composés hypervalents de l'étain et du silicium ont été amplement étudiés dans des systèmes avec un ligand chélate, mettant en jeu un élément des groupes 15 ou 16 (N, O, P...) comme atome donneur.^{38,41} La coordination de l'élément du groupe 14 par un atome donneur est facilitée quand la géométrie du ligand est rigide, et donc que l'élément du groupe 14 est maintenu à proximité de l'atome donneur. En 1978, Yoder caractérise cristallographiquement un des premiers adduits intramoléculaires entre le silicium et une base de Lewis (**A**, Figure 4).⁴⁹ Grâce au ligand N-[3-(2-pyridyl)-2-thienyl] avec lequel il a caractérisé le premier composé d'étain hexavalent, Kumar Das isole en 1987 une série de complexes qu'il identifie comme pentavalents grâce à des études Mössbauer et cristallographiques (pour R = p-MeC₆H₄) (**B**, Figure 4).⁵⁰ De la même façon que pour l'interaction dans des systèmes intermoléculaires, il existe des adduits impliquant le phosphore comme atome donneur mais ils sont beaucoup plus rares.^{51,52}

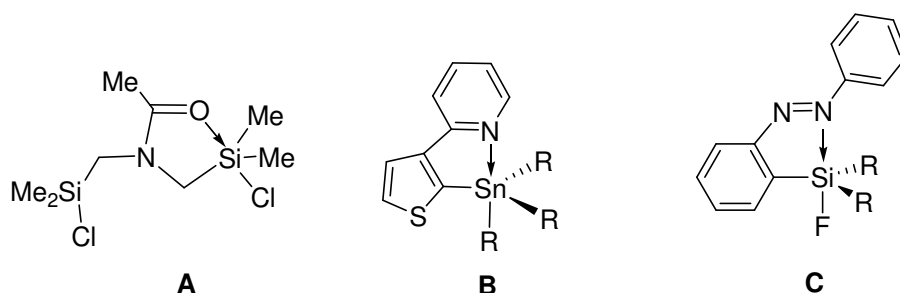


Figure 4 : Interaction soutenue entre une base organique et un élément du groupe 14

Il a été démontré que la position axiale d'un groupement (pseudo)halogéné sur l'élément du groupe 14 était nécessaire pour obtenir la coordination de la base de Lewis.^{38,41,53} En effet, l'élément électroattracteur va abaisser l'énergie de l'orbitale σ^* mise en jeu dans l'interaction

et donc la rendre plus accessible pour recevoir de la densité électronique de l'atome donneur. De plus, le nombre de groupements électroattracteurs porté par l'élément du groupe 14, augmentant son acidité de Lewis, joue un rôle dans la force de l'interaction $E_{15,16} \rightarrow E_{14}$. Ces caractéristiques ont été plus particulièrement démontrées dans les composés de type 2-phénylazo)phényle (C, Figure 4). Dans ces derniers, la présence d'atomes de fluor est nécessaire pour avoir l'interaction $N \rightarrow Si$, et sa force dépend du nombre de ces groupements électroattracteurs.⁵³

Par extrapolation, il serait donc possible d'envisager que les éléments saturés du groupe 14 puissent se coordonner sur des métaux de transition riches en électrons en tant que ligands σ -accepteurs. Ici, l'interaction métal $\rightarrow E_{14}$ serait due à la donation de densité électronique d'une orbitale d occupée du métal dans une orbitale σ^* basse, centrée sur l'atome d'étain ou de silicium.

2. Interaction de type donneur-accepteur entre un centre métallique et un élément du groupe 14

a. Systèmes contraints : l'interaction $M \rightarrow E_{14}$ est-elle présente ?

Au début des années 1990, l'étude de la formation d'une telle interaction $M \rightarrow E_{14}$ a été menée par Grobe.⁵⁴⁻⁵⁹ Il a rapporté l'aptitude éventuelle de complexes de nickel et de palladium électroniquement riches à présenter une interaction $M \rightarrow Si$ supportée par des anses phosphorées. Mais, les analyses par diffraction des rayons-X qui résultent de ces complexes révèlent de longues distances entre le centre métallique et l'atome de silicium (3.5 – 4 Å) (Figure 5). En effet, le ratio entre la distance $M-Si$ et la somme des rayons covalents (>1.6) est élevé. Si une telle interaction est présente, elle est donc très faible.

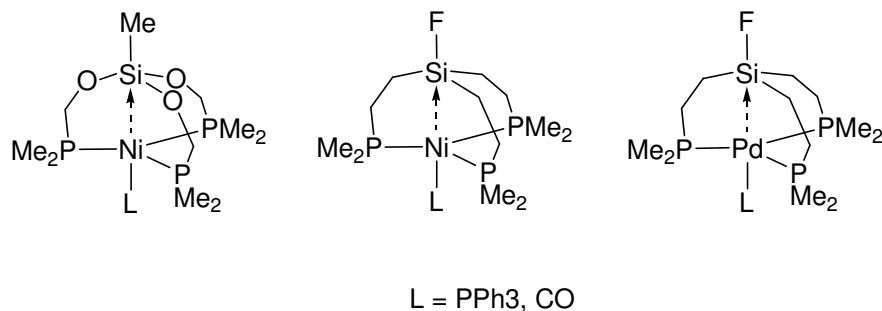


Figure 5 : Complexes metallatranes

L'existence d'interaction donneur–accepteur $M \rightarrow Si$ et $M \rightarrow Sn$ a aussi été évoquée dans des systèmes fortement contraints. Les groupes de Silver et Manners ont observé cristallographiquement une distance courte entre l'atome de fer et l'élément du groupe 14 (Si, Sn) au sein de [1]-ferrocenophanes (**A**, Figure 6).⁶⁰⁻⁶² Cette caractéristique, combinée à des études Mössbauer et analyses d'électrochimie, laisse présager la présence d'interactions faibles $Fe \rightarrow Si, Sn$. Au même moment, Youngs évoque sur la base d'une étude cristallographique la présence d'une interaction faible entre le nickel et le silicium au sein de complexes de nickel sila-cyclotriyne (**B**, Figure 6).⁶³ Cependant, on peut se demander si la présence d'une telle interaction n'est pas imposée par la géométrie contrainte dans les deux systèmes.

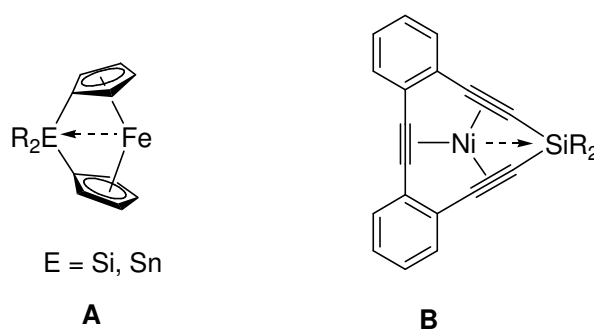


Figure 6 : [1]-ferrocenophane et complexe de nickel sila-cyclotriyne présentant des distances $M-E_{14}$ courtes

b. Exemples d'interaction $M \rightarrow Si, Sn$

Au même moment que les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit, Wagler, s'inspirant de l'étude initiée par Hill en 1999, a reporté la synthèse et la caractérisation de complexes métallasilatranes et stannatranes à partir du ligand tétrakis(méthimazolyl)silane et des précurseurs $(Ph_3P)_2MCl_2$ ($M = Pd$ et Pt).⁶⁴⁻⁶⁶ Contrairement au complexe métallaboratrane, il a pu, dans le cas du silicium, préformer le ligand $Si(mt)_4$ et étudier sa coordination directe sur le centre métallique (Schéma 4). Dans le cas de l'étain, le ligand est formé *in-situ*, et le complexe n'est obtenu qu'avec un faible rendement ($\sim 1\%$). La coordination des quatre anses méthimazolyle est accompagnée par le déplacement d'un atome de chlore du métal vers l'élément du groupe 14, et il en résulte une structure ressemblant à une roue à aubes. La présence d'une interaction transannulaire $M \rightarrow E$ ($M = Pd$ ou Pt ; $E = Si, Sn$) dans ces c

mplexes a été établie cristallographiquement (r compris entre 0.94 et 1), la structure cage imposant une courte distance M–E.

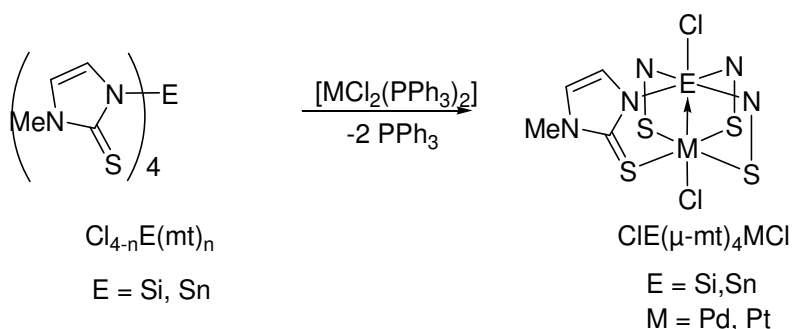


Schéma 4 : metallasilatranes et stannatranes

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la mise en évidence du comportement de ligand σ -accepteur des éléments du groupe 14, dans le but d'étendre le concept de ligands de type Z aux espèces saturées en électrons. Nous avons voulu cerner les paramètres électroniques et stériques qui gouvernent ce type d'interaction, mais aussi sonder les limites de cette propriété.

Nous nous sommes proposés de synthétiser une famille de ligands impliquant un élément du groupe 14, en s'appuyant sur le savoir-faire acquis dans l'étude des phosphine-boranes. L'interaction $\text{Au} \rightarrow \text{Sn}$ sera étudiée dans un premier temps, suivi de l'étude de l'interaction $\text{Au} \rightarrow \text{Si}$. Dans le second cas, nous avons choisi de faire varier deux éléments, les substituants sur le silicium principalement, ainsi que le nombre de bras phosphorés, afin de mieux comprendre les facteurs gouvernant la force de l'interaction.

C. Coordination d'un ligand stannane sur l'Au(I)

Afin d'étudier l'interaction de type donneur-accepteur entre un centre métallique et un élément du groupe 14, nous nous sommes d'abord intéressés aux complexes stannanes. L'étain est connu pour former des interactions acide/base de Lewis plus fortes que le silicium avec les bases de Lewis organiques. Nous avons anticipé un comportement similaire pour les métaux de transition. Nous nous sommes donc proposés de synthétiser dans un premier temps des ligands diphosphines-stannanes pour mettre en évidence un tel mode de coordination.

Nous avons ensuite étudié leur coordination sur l'or afin de mettre en évidence une interaction de type $\text{or} \rightarrow \text{stannane}$.

1. Les ligands phosphine–stannanes

a. Synthèse

Nous avons vu, dans les adduits des éléments du groupe 14 avec les bases organiques, qu'un atome d'halogène était nécessaire pour avoir l'interaction base organique $\rightarrow \text{E}_{14}$. Nous nous sommes donc intéressés à des dérivés chlorés et fluorés de l'étain.

Le ligand diphosphine chlorostannane a été synthétisé par la procédure développée dans notre équipe (Schéma 5).²⁶ Le précurseur de la synthèse est obtenu par *ortho*-lithiation du 1-diisopropylphosphino-2-bromobenzène à -40°C . L'espèce monolithiée obtenue est isolée, et peut être gardée en boîte à gants à température ambiante pendant 3 semaines. Ce composé réagit avec 0.5 équivalents de chlorostannane à -78°C pendant une heure pour donner le ligand correspondant.

Habituellement dans l'équipe nous additionnons le nucléophile sur l'espèce monolithiée afin de minimiser l'hydrolyse de cette dernière. Pour la synthèse des ligands phosphine-élément du groupe 13 (B, Al, Ga), la substitution n'a pas lieu dès -78°C . L'ordre d'addition n'a donc pas d'incidence sur la substitution.⁶⁷ En revanche, nous avons observé que la substitution impliquant un chlorostannane était plus facile. En effet, elle commence dès -78°C . Additionner l'espèce monolithiée sur le trichlorostannane est donc nécessaire pour ne pas obtenir le produit trisubstitué $[(i\text{Pr})_2(\text{Ph})\text{P}]_3\text{SnPh}$.

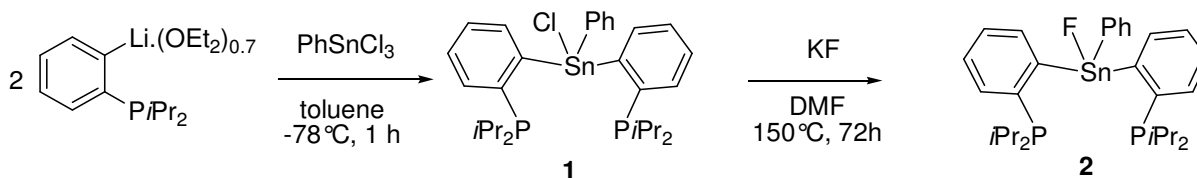


Schéma 5 : Synthèse des ligands diphosphine–stannanes

En suivant cette procédure, le ligand DPSnPhCl a pu être isolé par extraction dans le dichlorométhane avec un rendement de 87%. Le composé a été entièrement caractérisé par RMN, diffraction des rayons-X, et spectrométrie de masse haute résolution.

Le ligand DPSnPhF a été obtenu par échange chlore–fluor à partir de DPSnPhCl, avec le fluorure de potassium au reflux pendant 3 jours dans le diméthylformamide (Schéma 5). Le composé obtenu est ensuite lavé au pentane, et un solide blanc est isolé avec un rendement de 50%. Il a été entièrement caractérisé par RMN, diffraction des rayons–X, et spectrométrie de masse haute résolution.

b. Etude d'une interaction P→Sn

Les signaux observés par RMN ^{119}Sn pour les deux ligands (DPSnPhCl : -126.4 ppm et DPSnPhF : -162.4 ppm) sont déplacés vers les hauts champs comparés à ceux des triaryl–halostannanes Ar_3SnCl (-45ppm) et Ar_3SnF (δ de -65 à -85ppm) ⁶⁸ et se rapprochent plus des adduits avec l'azote (δ de -175 à -220 ppm).⁶⁹ Ils sont même très proches de ceux observés pour les adduits d'espèces hypervalentes de l'étain, tel que $[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{SnPhCl}$ (-176.9 ppm) ⁷⁰ ou ClPh_3Sn –pyridine (-219 ppm) ⁷¹. Les données RMN semblent indiquer une interaction de type P→Sn en solution. En RMN ^{31}P , un signal moyen est observé pour les deux ligands, des singulets (DPSnPhCl : 20.1 ppm et DPSnPhF : 21.7 ppm) avec les satellites de l'étain correspondants (**1** : $^3\text{J}_{\text{P}-^{117}\text{Sn}} = 38.3 \text{ Hz}$; $^3\text{J}_{\text{P}-^{119}\text{Sn}} = 40.4 \text{ Hz}$ et **2** : $^3\text{J}_{\text{P}-^{117}\text{Sn}} = 53.6 \text{ Hz}$; $^3\text{J}_{\text{P}-^{119}\text{Sn}} = 55.9 \text{ Hz}$). Les déplacements chimiques de ces composés sont blindés comparés à celui de la diisopropylphénylphosphine (PPh^iPr_2 : 6 ppm).⁷²

Dans les composés $\text{DP}^{i\text{Pr}}\text{B}^{\text{Ph}}$ et $\text{TP}^{i\text{Pr}}\text{B}$ étudiés précédemment dans l'équipe, il avait été démontré que l'espaceur *o*-phénylène permettait une interaction intramoléculaire réversible de type donneur-accepteur phosphore→bore, conduisant à la formation d'un cycle à quatre centres.⁷³

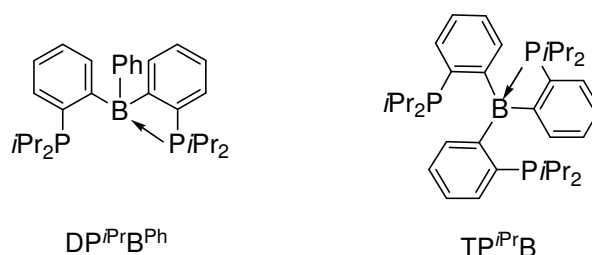


Figure 7 : Interaction P→B dans les ligands phosphine–borane

La structure moléculaire obtenue pour **1** et **2** par diffraction des rayons X (Figure 8) confirme la présence d'une interaction P→Sn. Pour les deux composés, bien que la distance entre les phosphores et l'atome d'étain [DPSnPhCl : $d(\text{P}-\text{Sn}) = 3.121/3.528 \text{ \AA}$; DPSnPhF :

$d(\text{P-Sn}) = 3.181/3.507 \text{ \AA}$ s'éloigne de la somme des rayons covalents (2.46 \AA), elle reste tout de même inférieure à la somme des rayons de Van der Waals (4.60 \AA).

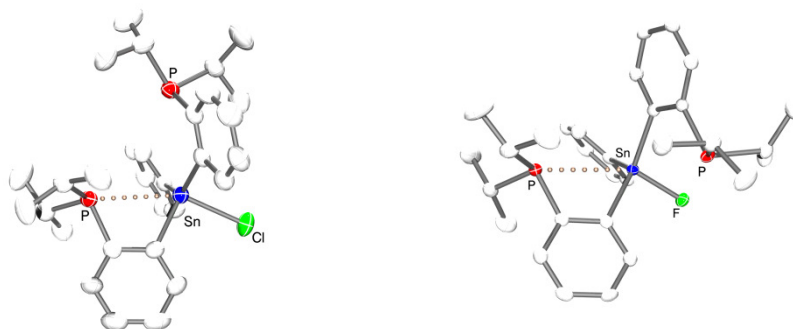


Figure 8 : Structures cristallographiques des ligands DPSnPhCl et DPSnPhF

Pour l'atome de phosphore le plus proche de l'étain, le calcul du ratio r est du même ordre de grandeur que ceux calculés quand il y a présence d'une interaction. Pour l'atome de phosphore le plus éloigné de l'étain le ratio r s'éloigne de cette gamme de valeurs (Tableau 1).

	1 (X = Cl)		2 (X = F)	
$d(\text{P-Sn}) (\text{\AA})$	3.121	3.528	3.181	3.507
$\alpha(\text{P-Sn-X}) (^{\circ})$	153.92	120.59	150.00	77.77
$r = d(\text{PSn})/\Sigma_{cov}$	1.27	1.43	1.29	1.43

Tableau 1 : Distances et ratio entre les phosphores et l'étain au sein des ligands DPSnPhX

La géométrie autour de l'étain indique aussi la présence d'une interaction P-Sn. En effet, celle-ci est proche d'une bipyramide à base trigonale [$\text{DPSnPhCl} : \Sigma(\text{CSnC}) = 356.3^{\circ}$ et $\text{DPSnPhF} : \Sigma(\text{CSnC}) = 351.47^{\circ}$], alors que l'atome d'étain est de géométrie tétraédrique dans les composés tétracoordinés. Les atomes de phosphore et les halogènes ($\text{X} = \text{Cl}$ pour **1** et $\text{X} = \text{F}$ pour **2**) occupent des positions quasi-axiales ($\alpha(\text{PSnCl}) = 153.92$ et $\alpha(\text{PSnF}) = 150.00$).

Ces données sont en accord avec une interaction de type $\text{P} \rightarrow \text{Sn}$ dans les ligands. Les adduits des composés d'étain avec une base de Lewis organique impliquent le plus souvent un atome d'azote ou d'oxygène. Cependant, une dizaine d'exemples de composés de type $\text{P} \rightarrow \text{SnX}_4$ et $\text{P} \rightarrow \text{SnX}_3\text{Ar}$ ont été décrits, mais seulement deux à ce jour de type

$P \rightarrow SnAr_3X$.^{68,74-76} Cette étude complète ce qui était connu à ce jour au sujet des adduits impliquant une phosphine comme base de Lewis organique, et plus spécifiquement avec des composés de type $SnAr_3X$ où l'acidité de Lewis est moindre.

Par la suite, pour l'étude d'une interaction de type $Au \rightarrow Sn$ au sein des complexes d'or correspondants, nous comparerons les données expérimentales, et plus particulièrement les données spectroscopiques, à celles de la littérature plutôt qu'au ligand correspondant, celui-ci présentant déjà une interaction $P \rightarrow Sn$.

2. Coordination des ligands diphosphine-stannanes sur l'or

Des complexes d'or(I) ont été préparés par coordination des ligands **1** et **2** sur le précurseur $AuCl(SMe_2)$ dans le dichlorométhane à $-78^\circ C$ pendant 15 minutes. Les complexes ont été isolés après extraction et lavage au pentane avec de bons rendements (Schéma 6). Ces complexes ont été entièrement caractérisés en solution et à l'état solide. Une attention particulière a été portée sur les paramètres expérimentaux nous permettant d'identifier une interaction de type $Au \rightarrow Sn$.

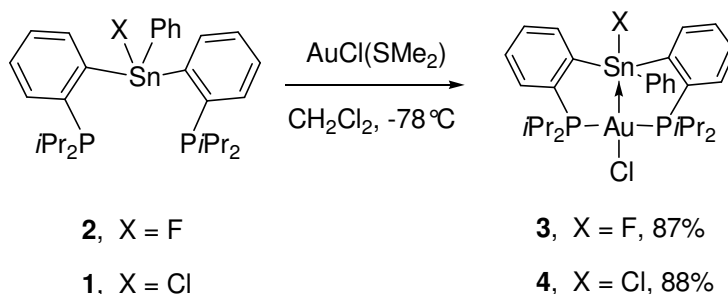


Schéma 6 : Synthèse des complexes $DPSnPhX(AuCl)$

a. Etude de l'interaction $Au \rightarrow Sn$ en solution et à l'état solide

Par RMN ^{31}P , le signal observé pour $DPSnPhF(AuCl)$ est un singulet à 79.1 ppm avec les satellites de l'étain correspondant ($^3J^{117/119}_{Sn-P} = 53/56$ Hz). Il indique la coordination symétrique des deux atomes de phosphore.

Par RMN ^{119}Sn , le signal observé du complexe est un doublet détriplé à -147 ppm présentant des couplages avec le fluor et le phosphore ($^1J^{119}_{Sn-F} = 2110$ Hz ; $^3J^{119}_{Sn-P} = 56$ Hz). Ce déplacement chimique est déblindé par rapport aux dérivés tétracoordinés de l'étain

comme Ar_3SnF (δ de -65 à -85 ppm),⁶⁸ et s'approche de ceux reportés pour les adduits d'espèces hypervalentes de l'étain avec une interaction $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ (δ de -195 à -200 ppm)⁶⁹. Ceci suggère une augmentation du nombre de coordination de l'atome d'étain, et donc de la présence d'une interaction $\text{or} \rightarrow \text{stannane}$.

L'étude des structures obtenues par diffraction des rayons-X pour les deux complexes $\text{DPSnPhX}(\text{AuCl})$ confirme la présence d'interactions de type $\text{or} \rightarrow \text{étain}$ (Figure 9).

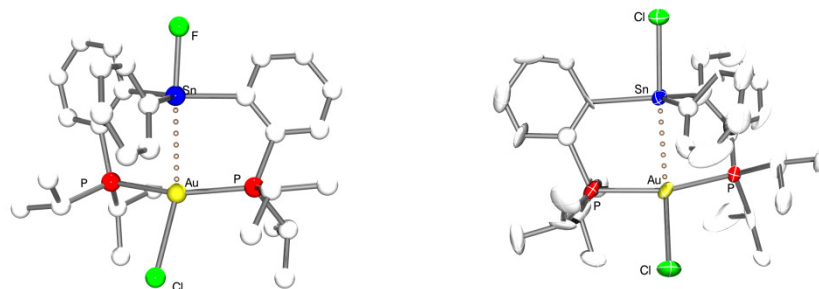


Figure 9 : Structures cristallographiques des complexes **3** et **4** $\text{DPSnPhX}(\text{AuCl})$ (**3** : $\text{X} = \text{F}$ et **4** : $\text{X} = \text{Cl}$)

Tout d'abord, la distance entre l'étain et l'or [2.8912(4) Å pour **3** et 2.873(3) Å pour **4**] est courte, elle n'excède que faiblement la somme des rayons covalents (2.75 Å). Le ratio r (1.05) est identique à celui qui avait été calculé pour le complexe $\text{DP}^{\text{tPr}}\text{B}^{\text{Ph}}\text{AuCl}$ (1.05) où une interaction forte de type $\text{or} \rightarrow \text{borane}$ avait été mise en évidence.²⁴ De plus, l'atome d'étain adopte un environnement géométrique de type bipyramide à base trigonale quasi idéale dans les deux complexes. L'halogène et l'or sont en position apicale [$\text{XSnAu} = 176.27(9)^\circ$ pour **3** $173.73(2)^\circ$ pour **4**], tandis que la base est formée par les trois atomes de carbone [$\Sigma(\text{CSnC}) = 359.9^\circ$ pour **3** et 359.0° pour **4**]. La liaison $\text{Sn}-\text{X}$ [$\text{X} = \text{Cl}$, $d = 2.450(1)$ Å et $\text{X} = \text{F}$, $d = 2.018(3)$ Å] observée dans les complexes **3** et **4** est significativement plus longue que celle des composés tétracoordinés de type Ar_3SnX (Ar_3SnCl : 2.31–2.38 Å et Ar_3SnF : 1.96–1.97 Å). L'allongement de la liaison en position *trans* de l'interaction est caractéristique des interactions de type donneur–accepteur entre une base organique de Lewis et un élément du groupe 14. La distance observée est d'ailleurs dans la même gamme de valeurs que celle des adduits avec l'azote (2.47 Å pour Cl et 2.02 Å pour F). De façon notable, la géométrie autour de l'atome d'or dans les complexes $\text{DPSnPhX}(\text{AuCl})$ est proche du plan carré [$\text{PAuP} = 159.91(6)^\circ$ et $\text{ClAuSn} = 151.36(4)^\circ$ pour **3** et $\text{PAuP} = 159.16(3)^\circ$ et $\text{ClAuSn} = 161.43(2)^\circ$ pour **4**], alors que les complexes d'or(I) tétracoordinés adoptent généralement une géométrie

tétraédrique. La géométrie autour de l'atome d'or évoque ce qui avait déjà été observé dans les complexes diphosphine–borane d'or précédemment étudiés dans l'équipe.¹⁹ Les caractéristiques géométriques observées pour les deux complexes apportent des évidences supplémentaires sur le comportement du groupement stannane comme un ligand σ -accepteur vis-à-vis de l'or.

b. Etude théorique de l'interaction Au→Sn

En addition aux données géométriques et spectroscopiques obtenues expérimentalement, des calculs théoriques peuvent fournir une meilleure description de l'interaction M→E. L'état de l'art des méthodes DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) a démontré leur capacité à reproduire correctement les données structurales, et ainsi décrire précisément des telles interactions.

Des calculs DFT ont été menés sur les complexes réels avec deux méthodes différentes. Le premier niveau de calcul utilisé est B3PW91 avec un pseudo-potentiel agrémenté d'une fonction de polarisation pour les atomes les plus gros : Au, P, Sn et Cl ; et les fonctionnelles de base 6-31G (d,p) double ξ pour les autres atomes. Le second niveau de calcul utilisé est la fonctionnelle BP86, avec une fonctionnelle de base TZP pour tous les atomes. Les études théoriques ont été menées par les groupe du Pr L. Maron (LPCNO, Toulouse) d'une part et du Dr. F. P. Gabbaï (Texas University) d'autre part. Ils ont été réalisés grâce à l'utilisation des programmes Gaussian 03 et ADF 2008.01 respectivement.

Les géométries optimisées correspondent bien aux structures déterminées cristallographiquement. En particulier, la géométrie autour de l'or et de l'étain ainsi que la distance Au–Sn, sont correctement reproduites.

	DPSnPhF(AuCl)		DPSnPhCl(AuCl)	
	Rayons–X	DFT^{a)}	Rayons–X	DFT^{a)}
Au–Sn	2.891(4)	2.960 (2.955)	2.873(3)	2.962 (2.953)
Sn–X	2.018(3)	2.014 (2.059)	2.496(8)	2.510 (2.549)
X–Sn–C _{ipso} Ph	91.60(17)	92.39 (92.39)	90.63(9)	91.85 (92.47)
Au–Sn–X	176.27(9)	176.19 (175.95)	173.73(2)	174.04 (176.92)
Σ C–Sn–C	359.90(60)	359.9 (360.00)	359.57(33)	359.6 (359.76)

Tableau 2 : Sélection de longueurs de liaisons et valeurs d'angles (en Å et °, respectivement) pour les complexes DPSnPhX(AuCl) déterminés cristallographiquement et optimisés par calcul théorique. ^{a)}Le premier jeu de valeurs correspond à celles obtenues grâce à Gaussian 03 et celles entre parenthèses correspondent à la méthode de calcul ADF

Plus d'informations à propos de la situation de l'interaction peuvent typiquement être obtenues par une analyse NBO (Natural Bond Orbital) au second niveau de perturbation. Par conséquent, les orbitales de chaque fragment, impliquées dans l'interaction M→E peuvent être identifiées. Dans le cas des éléments du groupe 14, la donation se fait d'une orbitale 5d de l'or vers une orbitale 5p de l'étain. Pour les interactions supportées, nous nous sommes habituellement référés à l'énergie de délocalisation Δ_{int} . Bien que ces valeurs ne correspondent pas à des énergies de liaison, elles permettent de comparer des complexes de structures similaires, et sont donc utilisées typiquement pour estimer l'influence du métal, et dans notre cas, de la nature de l'acide de Lewis, ainsi que de ses substituants.

Cette interaction est de type donneur–accepteur, et l'énergie de délocalisation (Δ_{int}) correspondante est de 22.8 et 26.6 kcal.mol⁻¹, respectivement pour les complexes DPSnPhF(AuCl) et DPSnPhCl(AuCl).

Comparativement, l'énergie de délocalisation pour l'interaction Au→B dans le complexe DP^{iPr}B^{Ph}AuCl est de 52 kcal.mol⁻¹, soit environ deux fois supérieure à celles calculées pour les complexes DPSnPhX(AuCl).¹⁹

Une autre méthode utilisée est l'étude de la topologie de la distribution de la densité électronique dans les complexes par analyse AIM (Atoms In Molecules), développée par R. F. W. Bader.⁷⁷ Cette méthode divise la densité électronique [$\rho(r)$] d'une molécule en fragments atomiques individuels sans chevauchement, grâce à l'utilisation de surfaces interatomiques rigoureusement définies. Plusieurs propriétés peuvent être dérivées de la distribution de la

densité électronique. La densité électronique dans une molécule est une fonction à trois dimensions. Cette fonction présente quatre types d'extrema : maxima, minima et deux types de points de cols. Les maxima indiquent la position des noyaux et les minima celle du centre des cages dans les molécules. Au cours de cette étude, nous ne regarderons qu'un seul type de point de col, celui présentant un maximum dans deux dimensions et un minimum dans l'autre. Il est appelé point critique de liaison (BCP : Bond Critical Point). Quand un point critique est trouvé entre deux atomes, une ligne d'interaction peut être dessinée. Elle est appelée chemin de liaison. Un chemin de liaison n'est pas identique à une liaison dans le sens utilisé pour la structure de Lewis. Cependant, il indique bien une mise en commun de la densité électronique entre les atomes. Les chemins de liaisons peuvent être observés pour des liaisons de natures différentes, comme des liaisons à prédominance ionique, des liaisons covalentes, des interactions hydrogène faibles et également pour des interactions entre anions. Le laplacien de la densité électronique $[\nabla^2\rho]$ au point critique de liaison entre deux atomes donne des informations essentielles sur la nature de liaison impliquée entre les deux atomes.

La carte de densité électronique calculée pour les complexes **3** et **4** montre la présence d'un chemin de liaison entre l'or et l'étain avec un point critique de liaison (BCP) localisé (Figure 10). La valeur de la densité électronique $\rho(r)$ en ce point critique est de $3.50 \cdot 10^{-2} \text{ e.bohr}^{-3}$ pour **3** et $3.56 \cdot 10^{-2} \text{ e.bohr}^{-3}$ pour **4**.

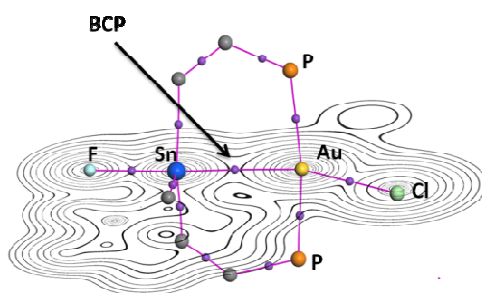


Figure 10 : Carte de la densité électronique calculée pour le complexe DPSnPhF(AuCl), incluant les chemins de liaisons et points critiques de liaisons significatifs.

Les données expérimentales et théoriques obtenues sur ces complexes démontrent que les dérivés stannanes peuvent jouer le rôle de ligand σ -accepteur. De plus, nous avons démontré que la coordination des éléments saturés du groupe 14 est également possible avec des entités non fluorées.

D. Cas des ligands silanes : acidité de Lewis amoindrie

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'utilisation du groupement silane comme ligand σ -accepteur, avec pour motivation de sonder les limites de l'interaction $\text{Au} \rightarrow \text{E}_{14}$. En effet, dans les adduits avec les bases organiques, les silanes se sont avérés être des acides de Lewis moins fort que les stannanes.^{68,78} Dans cette optique, nous avons préparé dans un premier temps une famille de ligands $\text{DPSiRF}(\text{AuCl})$, en faisant varier la nature du groupement R sur le silicium afin de moduler son acidité de Lewis et ainsi observer l'impact sur sa coordination en tant que ligand σ -accepteur.

1. Synthèse des ligands

Les différents ligands ont été synthétisés avec une procédure identique à celle utilisée précédemment. La diisopropylphosphine *ortholithiée* réagit par piégeage électrophile avec 0.5 équivalent du chlorosilane correspondant à -78°C . Les différents diphosphine-chlorosilanes obtenus ne sont pas isolés. Ils sont immédiatement engagés dans la réaction d'échange chlore-fluor. Cette réaction met en jeu le chlorosilane obtenu avec $\text{HF} \cdot \text{collidine}$ dans le dichlorométhane (Schéma 7). Les différents ligands sont isolés après extraction avec 40% de rendement en moyenne et, si nécessaire déprotonation (DPSiF_2 , DPSiMeF) du sel de phosphonium avec le 1,8 diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-ène (DBU).⁷⁹ Les ligands ont été entièrement caractérisés par spectrométrie RMN, spectrométrie masse haute résolution et diffraction des rayons-X.

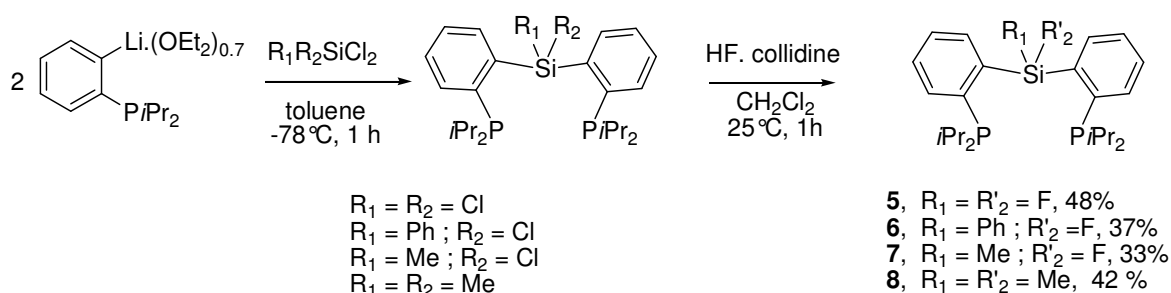


Schéma 7 : Synthèse des ligands diphosphine-silanes

Les structures obtenues par diffraction des rayons-X des différents ligands ne présentent aucune caractéristique d'un silicium hypervalent. En effet, la géométrie autour du silicium est

tétraédrique et les distances P–Si sont longues. De plus, en RMN ^{31}P , le signal est observé au même déplacement chimique que la diisopropylphénylphosphine (PPh^iPr_2 : 6 ppm).⁷² Ces données montrent qu'il n'y a pas d'interaction P→Si au sein de ces ligands.

2. Etude de la coordination

Des complexes d'or(I) ont été préparés par coordination des ligands **5**, **6**, **7** et **8** sur le précurseur $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ dans le dichlorométhane à -78°C pendant 15 minutes (Schéma 8). Les complexes sont isolés avec de bons rendements après extraction et lavage au pentane.

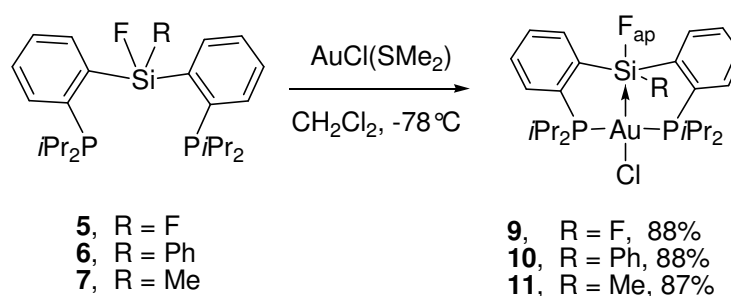


Schéma 8 : Synthèse des complexes $\text{DPSiRF}(\text{AuCl})$

Afin de caractériser et de comprendre l'interaction $\text{or} \rightarrow \text{silicium}$, toute l'étude sur les différents complexes a été faite *via* une approche conjointe expérience/théorie. Toujours dans l'optique de sonder la force de cette interaction, nous avons fait varier les substituants autour du silicium afin de moduler sa capacité à accepter de la densité électronique.

a. Deux groupements électroattracteurs : cas favorable

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la coordination du ligand **5**, où l'atome de silicium est substitué par deux atomes de fluor (Schéma 9). En effet, le fluor étant un atome fortement électroattracteur, l'acidité de Lewis du silicium est exacerbée et l'interaction donneur–accepteur $\text{or} \rightarrow \text{silicium}$ devrait être favorisée.

L'analyse du complexe en solution indique d'une part par RMN ^{31}P ($\delta^{31}\text{P}$ singulet à 63.2 ppm) la coordination symétrique du ligand. Le signal pour le complexe ($\delta = 63.2$ ppm) est déblindé par rapport à celui observé pour le ligand libre ($\delta = 5.87$ ppm). D'autre part, le déplacement chimique observé par RMN ^{29}Si ($\delta = -37.3$ ppm) est blindé par rapport à celui observé dans le ligand ($\delta = -33.1$ ppm) et est dans la même gamme que ceux reportés pour les

dérivés pentacoordinés difluoro(diaryl)silicium présentant une liaison intramoléculaire $N \rightarrow Si$. Ceci indiquerait la présence d'une interaction $Au \rightarrow Si$.⁵³ La modification de la géométrie autour du silicium due à la coordination apparaît également dans les données obtenues par RMN ^{19}F . Alors qu'un signal de type singulet a été observé dans le ligand libre **5** ($\delta = -131.1$ ppm), les deux atomes de fluor deviennent magnétiquement inéquivalents dans le complexe correspondant. Ainsi, le signal observé à $\delta = 108.1$ ppm correspond au fluor en position équatoriale de la bipyramide et le signal à -125.4 ppm au fluor en position apicale.

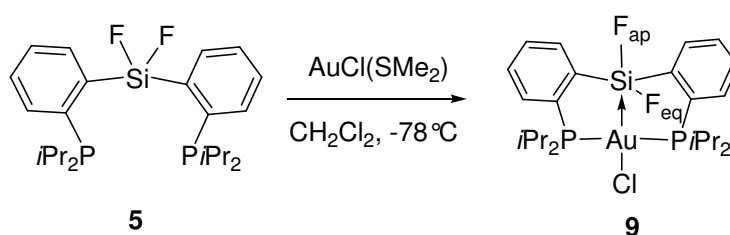


Schéma 9 : Synthèse du complexe **9** présentant une interaction $Au \rightarrow Si$

L'attribution des déplacements chimiques obtenus par RMN ^{19}F a pu être faite grâce à une expérience de spectroscopie RMN solide 2D HETCOR $^{31}P-^{19}F$ (corrélation hétéronucléaire) (Figure 11). Ici, les intensités des pics de corrélation dus au couplage dipolaire $^{31}P-^{19}F$ sont directement mises en relation avec la proximité spatiale des noyaux. Pour le complexe, des pics de corrélations sont observés pour les deux atomes de fluor, mais avec une intensité significativement plus grande pour celui à -108.1 ppm. Ceci est en accord avec la distance courte observée à l'état solide pour $P-F_{eq}$ (3.556 et 3.649 Å) comparée à $P-F_{ap}$ (4.882 et 4.979 Å).

En solution, le fluor en position *cis* par rapport à l'or présente un couplage avec le phosphore ($^4J_{P-F} = 14.7$ Hz). L'élongation de la liaison $Si-F_{ap}$ qui résulterait de l'interaction $d(Au) \rightarrow \sigma^*(SiF_{ap})$ est probablement responsable de l'absence de couplage $P-F$ pour l'atome de fluor en *trans* de l'or.

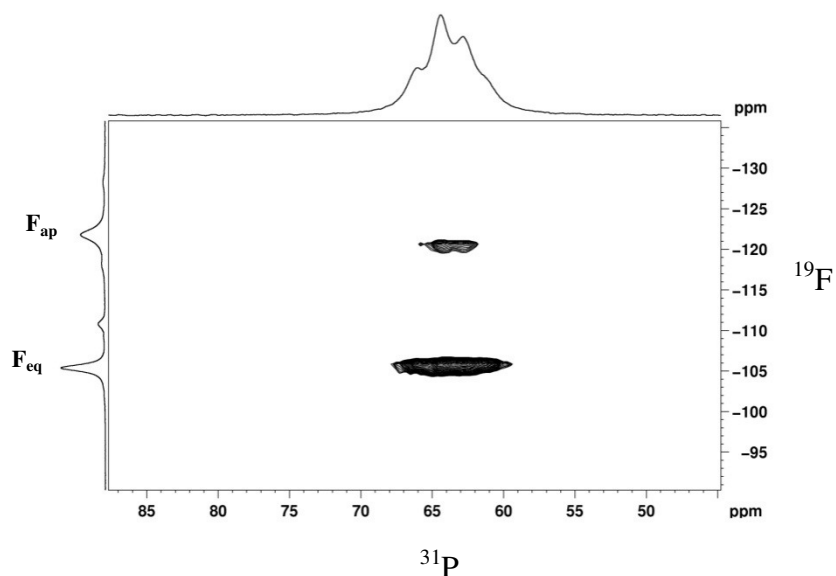


Figure 11 : Spectre RMN 2D HETCOR ^{31}P – ^{19}F à l'état solide pour le complexe **9**

L'analyse de la RMN ^{19}F à température variable a montré un phénomène dynamique en solution associé à un échange de la position de chaque fluor (F_{ap} et F_{eq}). L'échange est lent comparé à l'échelle de temps de la RMN, et se caractérise par un élargissement des signaux correspondants à F_{ap} et F_{eq} , quand la température augmente. Cependant, la décomposition du complexe est observée avant d'atteindre la température de coalescence. La barrière d'activation n'a ainsi pas pu être estimée sans ambiguïté en utilisant l'équation d'Eyring modifiée.⁸⁰

Nous nous sommes donc tournés vers des expériences RMN 2D $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ EXSY (spectroscopie d'échange) afin de confirmer l'existence d'un processus d'échange entre F_{ap} et F_{eq} et de déterminer la barrière d'activation associée. Cette expérience correspond à une NOESY 2D classique dans laquelle on peut observer un transfert de magnétisation entre les signaux de deux espèces si celles-ci sont en équilibre. Il y a transfert si on observe une tache de corrélation à l'intersection des deux signaux étudiés. Des pics de corrélation entre les deux espèces sont observés sur le spectre RMN 2D $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ EXSY, indiquant la présence d'un échange entre les deux espèces. La vitesse d'échange k est calculée à partir de l'intensité des pics de corrélation en utilisant la méthode de Perrin, Dwyer et Gipe.⁸¹⁻⁸⁴

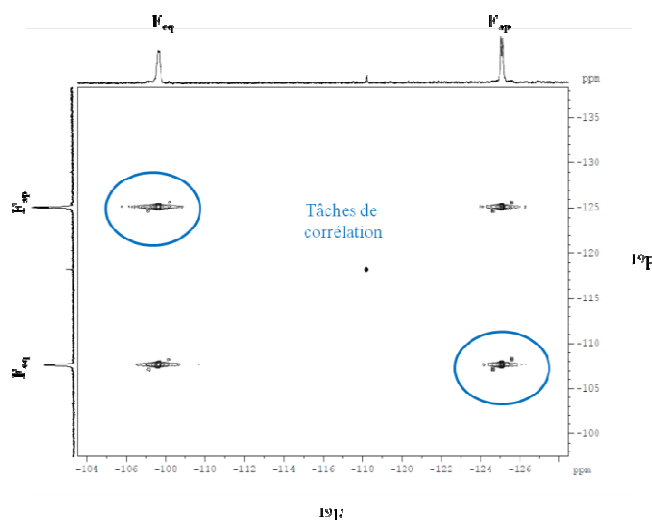


Figure 12 : Spectre RMN 2D $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ EXSY pour le complexe **9** à 283K avec un temps de mélange $\tau_m = 250$ ms

En effet, pour un système impliquant un échange entre deux sites, il a été montré que l'intensité des pics de corrélation dans un spectre 2D-EXSY est liée à la constante de vitesse d'échange k , à la relaxation et au temps de mixage τ_m .

Afin de calculer la barrière d'activation du procédé d'échange dans le complexe entre \mathbf{F}_{eq} et \mathbf{F}_{ap} , nous avons utilisé le logiciel EXSY CALC.⁸⁵ Ce programme, à partir de l'intensité de chaque pic d'échange mesurée à différents temps de mélange τ_m , donne directement accès à la matrice d'échange, soit aux constantes de vitesse k_1 et k_{-1} . Grâce à la relation d'Arrhenius, on peut facilement calculer l'enthalpie libre de la réaction.

La barrière d'activation d'échange dans le complexe $\text{DPSiF}_2(\text{AuCl})$ est estimée par spectroscopie RMN 2D $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ EXSY à $\Delta G^\ddagger = 14.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à 283K. Cette étude en solution nous a donc permis d'identifier la présence d'un silicium pentavalent indiquant la formation de l'interaction $\text{Au} \rightarrow \text{Si}$ et de mettre en évidence un comportement dynamique en solution.

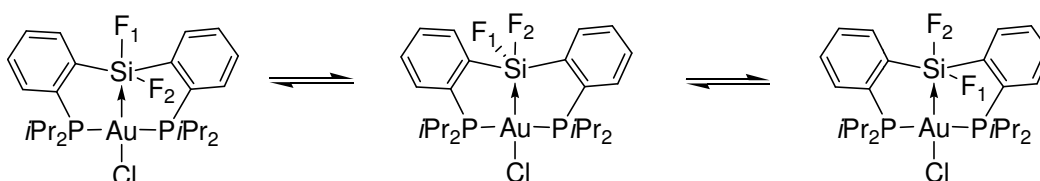


Schéma 10 : Processus d'échange entre les fluorures en position apicale et équatoriale

La structure cristallographique obtenue par diffraction des rayons-X confirme la présence d'une interaction de type or \rightarrow silicium (Figure 13 et Tableau 3). L'or est coordonné par un atome de chlore et deux phosphores organisés dans un arrangement quasi planaire à mi-chemin entre une géométrie trigonale et de forme T [$\text{PAuP} = 154.67(3)^\circ$]. L'atome de silicium est proche du centre métallique ($r = 1.26$), comme nous l'avions expliqué en introduction, le ratio r est un bon paramètre pour jauger la présence d'une interaction. La géométrie autour du silicium a évolué vers une bipyramide à base trigonale distordue ($\Sigma \text{Si}_\alpha = 352.56^\circ$). De plus, la liaison Si-F_{ap} est notablement allongée après coordination. Ce phénomène est typiquement observé dans les adduits de difluorosilane avec les bases de Lewis organiques et s'explique par la donation de densité électronique dans une orbitale σ^* de la liaison Si-F .^{53,86,87}

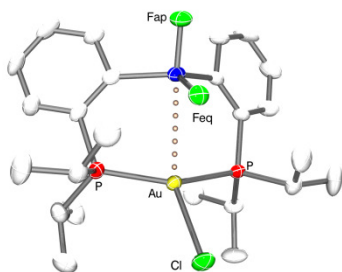


Figure 13 : Structure cristallographique du complexe **9**

	5 (ligand)	9 (complexe)
Au–Si	–	3.1074 (9)
Si–F _{ap}	1.592(2)	1.601 (2)
Si–F _{eq}	1.592(2)	1.5909 (9)
Au–Si–F _{ap}	–	165.04 (9)
$\Sigma \text{Si}_\alpha(\text{base})$	337.08	352.56

Tableau 3 : Comparaison des données cristallographiques significatives pour le ligand et le complexe

Une étude théorique a été menée sur ce complexe afin de quantifier l'intensité de l'interaction et de mieux comprendre sa nature. Des calculs de type DFT ont été menés sur le complexe réel en utilisant comme niveau de calcul B3PW91, avec un pseudo-potential agrémenté d'une fonction de polarisation pour les atomes les plus gros : Au, P et Cl ; et les fonctionnelles de base 6-31G(d,p) double ξ pour les autres atomes. Ils reproduisent bien les paramètres de la structure obtenue par diffraction des rayons-X, en particulier la distance or-silicium et la géométrie autour du silicium (Tableau 4). L'analyse NBO au second ordre confirme la présence d'une interaction de type donneur-accepteur entre une orbitale d de l'or et une orbitale σ^* Si–F. L'énergie de délocalisation correspondante est de 8.1 kcal.mol⁻¹.

L'énergie de délocalisation calculée pour ce complexe est nettement plus faible que celle calculé pour les complexes $\text{DP}^{\text{R}}\text{B}^{\text{Ph}}(\text{AuCl})$ (52 kcal.mol⁻¹ pour R = *i*Pr et 58 kcal.mol⁻¹ pour R = Ph). Cela confirme une interaction moins forte avec les silanes qu'avec les boranes.¹⁹

La présence d'une interaction entre l'or et le silicium a aussi été confirmée par analyse AIM. Un chemin de liaison a été trouvé entre l'or et le silicium, ainsi qu'un point critique de liaison dont la valeur de la densité électronique est de $2.34 \cdot 10^{-2} \text{ e.bohr}^{-3}$. L'interaction entre l'or et le silicium est donc confirmée.

	9 RX	9* DFT
Au–Si	3.1074(9)	3.0457
Si–F _{ap}	1.601(2)	1.642
Si–F _{eq}	1.5909 (9)	1.625
Au–Si–F _{ap}	165.04 (9)	165.724
$\sum \text{Si}_{\alpha(\text{basal})}$	352.59(8)	355.458

Tableau 4 : Données géométriques (longueurs de liaisons en Å et angles en °) déterminées cristallographiquement pour le complexe **9** et pour le complexes **9*** optimisé par les calculs.

Les données expérimentales et théoriques sont toutes en accord avec la présence d'une interaction donneur-accepteur Au→Si au sein du complexe DPSiF₂(AuCl). Notons que l'interaction Au→Si dans le complexe **9** est plus faible que l'interaction Au→Sn observée dans les complexes stannanes. Ceci reproduit bien ce qui avait été observé dans les adduits des éléments du groupe 14 avec les bases de Lewis organiques.

b. Variation autour du silicium

Nous nous sommes ensuite intéressés aux complexes **10** et **11**, pour lesquels un des atomes de fluor a été substitué soit par un méthyle soit par un phényle, afin d'étudier l'influence des propriétés électroniques et stériques autour du silicium sur la présence de l'interaction or→silicium. En effet, nous avons voulu diminuer l'acidité de Lewis du silicium en substituant un des atomes de fluor du silicium, dans un premier cas par un groupement plus faiblement attracteur (phényle) et dans un second cas par un groupement donneur (méthyle).

L'étude des structures cristallographiques obtenues par diffraction des rayons X montre pour les deux complexes, de la même façon que précédemment, des évidences sur la présence d'une interaction de type or→silicium (Figure 14).

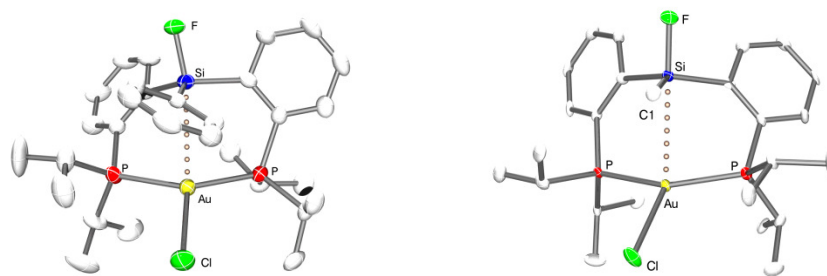


Figure 14 : Structures cristallographiques des complexes **10** et **11**

Les distances entre l'or et le silicium sont courtes et très similaires à celles observées pour le complexe $\text{DPSiF}_2(\text{AuCl})$. Le ratio r est quasiment identique pour les trois complexes **9**, **10** et **11** et les géométries autour de l'atome d'or et du silicium sont quasi identiques à celles observées dans le complexe **9** (Tableau 5). Notons que l'atome de fluor occupe la position apicale *trans* par rapport à l'or pour chacun des cas.

	9 (R = F)	10 (R = Ph)	11 (R = Me)
Au–Si	3.1074 (9)	3.090 (3)	3.089 (3)
Si–F _{ap}	1.601 (2)	1.635 (3)	1.639 (7)
P–Au–P	154.67 (3)	140.14 (5)	151.55 (9)
Au–Si–F _{ap}	165.04 (9)	166.12 (2)	168.5 (3)
$\sum \text{Si}_{\alpha(\text{basal})}$	352.59 (8)	353.4 (6)	354.21 (5)
r	1.26	1.25	1.25

Tableau 5 : Données structurales caractéristiques d'une interaction Au→Si pour les complexes **9**, **10** et **11**.

En solution, les deux composés adoptent un comportement différent. Pour le complexe **11**, l'unique composé observé en solution est identique à celui isolé à l'état solide. Les signaux observés en RMN ^{19}F (singulet à -141.5 ppm) et ^{31}P (un singulet à 60.1 ppm) indiquent clairement la position du F en *trans* de l'or. En effet, grâce à l'étude RMN faite sur le complexe **9**, l'attribution de la position de l'atome de fluor sur les complexes en solution est directement liée à la présence ou non d'un couplage entre le fluor et le phosphore. Les

signaux obtenus par RMN du ^{31}P et ^{19}F sont tous les deux des singulets ($\delta(^{31}\text{P}) = 57.1$ ppm et $\delta(^{19}\text{F}) = -135.8$ ppm). Dans le complexe **11**, l'absence de couplage phosphore-fluor confirme la position *trans* de l'atome de fluor en solution. Le signal observé par RMN ^{29}Si est déblindé de 16.5 ppm par rapport au ligand libre (de $\delta = 6.0$ ppm dans le ligand libre à $\delta = -10.5$ ppm dans le complexe).

De façon inattendue, les résultats obtenus par RMN ^{31}P , ^{19}F et ^{29}Si pour le complexe **10** montrent la présence de deux espèces dans un ratio de 60/40 quand les cristaux sont dissous dans CDCl_3 . Sur la base de la RMN ^{31}P , et ^{19}F en comparaison avec celle du complexe **9**, les deux espèces en solution ont pu être identifiées comme étant l'isomère **10_{trans}** (espèce majoritaire $\delta^{31}\text{P} = 57.1$ (s) ; et $\delta^{19}\text{F} = -135.8$ (s)) avec le fluor en position *trans*, et l'espèce **10_{cis}** (espèce minoritaire $\delta^{31}\text{P} = -114.9$ (d, $^4J_{\text{F-P}} = 20$ Hz) ; et $\delta^{19}\text{F} = -135.8$ ppm) avec le fluor en position *cis* par rapport à l'or (Schéma 11). De plus, en RMN du solide, un seul signal a été observé ($\delta = 57.0$ ppm), qui correspond à l'isomère *trans*.

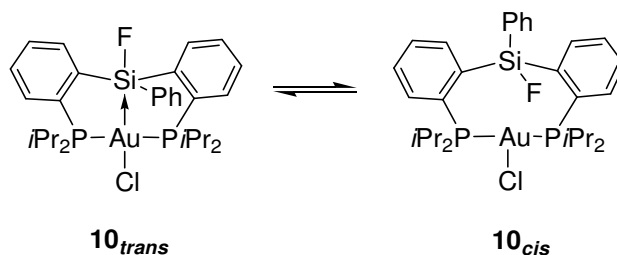


Schéma 11 : Isomères *trans* et *cis* pour le complexe **10**

Par RMN ^{29}Si , le signal observé pour le composé **10_{trans}** est déblindé de 14.4 ppm (de $\delta = -5.5$ ppm dans le ligand libre à $\delta = -21.4$ ppm dans le complexe), tandis que dans l'espèce **10_{cis}** le déplacement chimique ($\delta = -3.9$ ppm) est dans la même région que le ligand libre. Ces données indiquent une interaction $\text{Au} \rightarrow \text{Si}$ dans le complexe **10_{trans}**, et suggèrent que si une interaction est présente dans **10_{cis}**, elle est significativement plus faible.

A température ambiante, les signaux observés en RMN ^{31}P et ^{19}F sont larges. Un processus dynamique correspondant à l'interconversion de **10_{trans}** et **10_{cis}** se produit. Des expériences de température variable en RMN ^{31}P et ^{19}F ont été menées pour mieux comprendre l'interconversion de **10_{trans}** et **10_{cis}** en solution. Le ratio entre les deux isomères ne varie pas

significativement de -20°C à 60°C . Quand la température augmente, le complexe commence à se décomposer avant d'arriver à la coalescence. De la même façon que précédemment, le procédé d'isomérisation autour du silicium est confirmé par des expériences RMN 2D ^{31}P EXSY. Les pics de corrélation observés entre les signaux de résonnance dans le spectre RMN 2D $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ EXSY indiquent sans ambiguïté la présence d'un échange dynamique entre les deux espèces (Figure 15). La constante de vitesse associée au procédé d'échange est calculée à partir des intensités des pics de corrélation en accord avec la méthode de Perrin, Dwyer et Gipe. La barrière d'interconversion entre **10_{trans}** et **10_{cis}** ($\Delta G^{\ddagger} = 14.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ à 277K) est très proche de celle observée pour **9**.

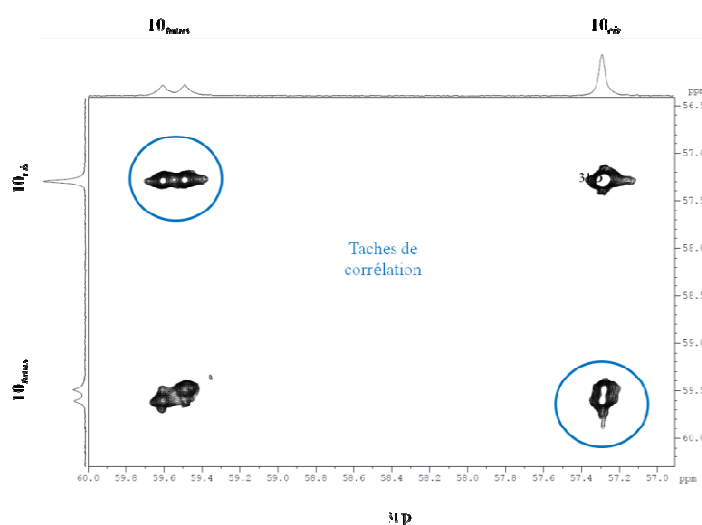


Figure 15 : Spectre RMN 2D $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ EXSY enregistré pour le complexe **10** à 277K avec un temps de mélange $\tau_m = 300 \text{ ms}$.

Nous n'avons pas pu obtenir de cristaux du complexe **10_{cis}** pour mener des analyses aux rayons-X, mais des calculs de type DFT ont été réalisés sur le complexe réel en utilisant les mêmes paramètres mis au point pour le complexe **9**. En accord avec les données expérimentales, deux géométries optimisées correspondant aux isomères **10_{trans}*** et **10_{cis}*** ont été localisées comme minima avec une énergie quasiment identique sur la surface de potentiel ($\Delta G = 2.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ en faveur de **10_{trans}*** à 25°C) (Figure 16).

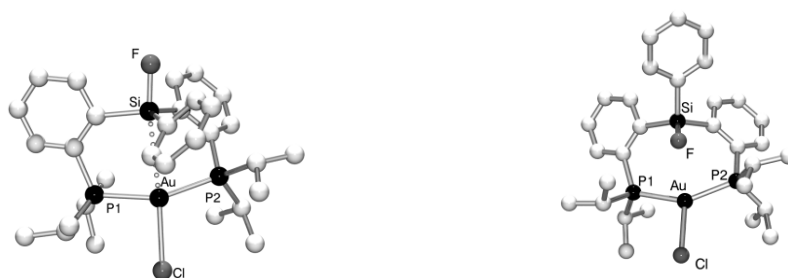


Figure 16 : Géométrie optimisée pour les deux isomères **10_{trans}*** (à gauche) et **10_{cis}*** (à droite)

La structure optimisée pour **10_{trans}*** reproduit bien la structure déterminée cristallographiquement (Tableau 6).

	10_{trans} RX	10_{trans}* DFT	10_{cis}* DFT
Au–Si (Å)	3.090(3)	3.131	3.452
Si–F (Å)	1.635(3)	1.663	1.634
Si–C _{ph} (Å)	1.880(5)	1.890	1.892
Au–Si–X _{ap}	166.12(2)	171.86	144.08
\sum Si _{q(basal)} (°)	353.4(6)	356.86	341.33
<i>r</i>	1.25	1.27	1.40

Tableau 6 : Données géométriques déterminées cristallographiquement pour le complexe **10_{trans}** et optimisées par les calculs pour les complexes **10_{trans}*** et **10_{cis}***

Les données géométriques calculées pour l'isomère *cis* **10_{cis}*** diffèrent significativement de celles de **10_{trans}***. La distance Au–Si est beaucoup plus longue et la géométrie autour du silicium tend plutôt vers le tétraèdre que vers la bipyramide à base trigonale. Le ratio *r* est nettement supérieur à ceux calculés précédemment. Ceci infirme la présence d'une interaction Au→Si, et, est en accord avec les données obtenues par RMN ²⁹Si, confirmant l'absence d'interaction Au→Si dans **10_{cis}***.

La présence et la force de l'interaction Au→Si dans les deux formes isomériques ont été évaluées par des analyses NBO et AIM. Au second niveau de perturbation, une interaction donneur–accepteur est trouvée dans **10_{trans}*** avec une énergie de délocalisation ΔE_{NBO} de 7.6

kcal mol⁻¹. De plus, la carte de densité électronique calculée par AIM de **10_{trans}*** montre la présence d'un chemin de liaison entre l'or et le silicium avec une densité électronique de $\rho(r)$ de $2.13 \cdot 10^{-2}$ e bohr⁻³ au point critique de liaison (BCP) (Figure 17).

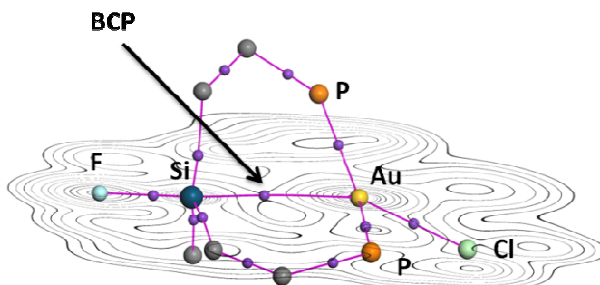


Figure 17 : Carte de la densité électronique calculée pour le complexe **10_{trans}*** incluant les chemins de liaisons et points critiques de liaisons pertinents.

Aucune de ces caractéristiques ne sont observées pour l'isomère **10_{cis}***, ce qui confirme également l'absence d'interaction dans cette forme.

Les résultats obtenus pour le composé **10** montrent que la présence de l'interaction or→silicium dans **10_{trans}**, bien que supportée par les 2 phosphines, n'est pas imposée par la structure du ligand, puisque le silicium s'éloigne de l'or quand les positions du phényle et du fluor sont échangées.

Des calculs DFT ont également été menés sur le complexe **11**, pour arriver à mieux comprendre l'autre forme envisageable **11_{cis}*** (dont l'atome de fluor est en position *cis* par rapport à l'or), et comparer la coordination des deux isomères. La géométrie optimisée de **11_{trans}*** correspond quasi parfaitement à celle déterminée expérimentalement (Figure 18). L'isomère **11_{cis}***, qui n'est pas observé expérimentalement, est trouvé comme minimum local sur la surface d'énergie de potentiel à seulement 4.1 kcal mol⁻¹ au dessus de **11_{trans}***.

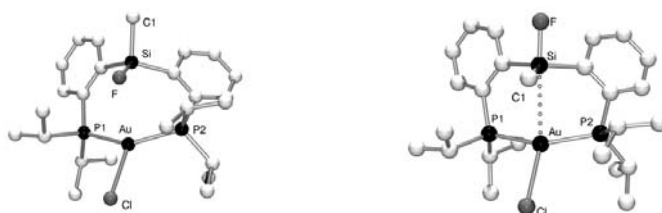


Figure 18 : Géométrie optimisée pour les deux isomères **11_{cis}** (à gauche) et **11_{trans}** (à droite)

Comme dans le composé **10**_{cis}*, les caractéristiques géométriques calculées pour **11**_{cis}* indiquent l'absence d'interaction or→silicium. Pour le complexe **11**_{trans}*, la présence d'une interaction or→silicium dont la force est du même ordre que celle des complexes **10**_{trans}* et **9**, est confirmée par NBO ($\Delta E_{\text{NBO}} = 6.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) et par analyse AIM ($\rho(r) = 1.89 \cdot 10^{-2} \text{ e bohr}^{-3}$ au point critique de liaison) (Tableau 7).

	11 _{trans} RX	11 _{trans} * DFT	11 _{cis} * DFT
Au–Si (Å)	3.089(3)	3.061	3.425
Si–F (Å)	1.639(7)	1.703	1.665
Si–C _{Me} (Å)	1.874(1)	1.893	1.893
Au–Si–X _{ap} (°)	168.5(3)	170.54	156.65
$\Sigma \text{Si}_{\alpha\text{basal}}$ (°)	354.21(5)	357.57	342.47
<i>r</i>	1.25	1.24	1.39

Tableau 7 : Données géométriques déterminées cristallographiquement pour le complexe **11**_{trans} et pour les complexes **11**_{trans}* et **11**_{cis}* optimisés par les calculs.

Les structures des différents complexes **9**, **10** et **11** confirment la capacité des ligands diphosphine–silanes à s'engager dans une interaction or→silicium et suggèrent que le substituant en position équatoriale sur le silicium a une influence minimale sur la force de l'interaction (Tableau 8).

complexe	9	10 _{trans}	10 _{cis} *	11 _{trans}	11 _{cis} *
d(Si–Au)(Å)	3.108(1)	3.089(13)	3.452	3.089(3)	3.425
$\Sigma \text{Si}_{\alpha}$ (°)	352.6	353.4(6)	341.33	354.20(15)	342.47
$\rho(r)$ (e bohr ⁻³) au BCP	$2.34 \cdot 10^{-2}$	$2.13 \cdot 10^{-2}$	–	$1.89 \cdot 10^{-2}$	–
ΔE_{NBO} (kcal mol ⁻¹)	8.1	7.6	–	6.0	–

Tableau 8 : Données caractéristiques montrant la présence ou non de l'interaction Au→Si dans les complexes DPSiRF(AuCl)

La comparaison du mode de coordination du silicium dans les différents isomères *trans* et *cis* a démontré qu'un seul atome de fluor est nécessaire, mais que sa position joue un rôle clé dans la formation de l'interaction or \rightarrow silicium. Bien que ces caractéristiques tracent quelques parallèles avec ce qui est connu pour les adduits pentacoordinés du silicium avec les bases organiques, il subsiste une différence majeure. En effet, dans les adduits des fluorosilanes avec l'azote, la force des interactions intramoléculaires N \rightarrow Si augmente avec le nombre d'atomes de fluor sur le silicium ($\text{SiFPh}_2 < \text{SiF}_2\text{Ph} < \text{SiF}_3$), et un raccourcissement net de la liaison N–Si apparaît.⁵³

c. Absence d'élément électroattracteur : limite pour la présence d'une interaction ?

Finalement, pour confirmer qu'un substituant électroattracteur est nécessaire pour observer la coordination du silane comme ligand σ -accepteur, nous avons préparé et caractérisé un complexe sans fluor sur le silicium (Schéma 12).

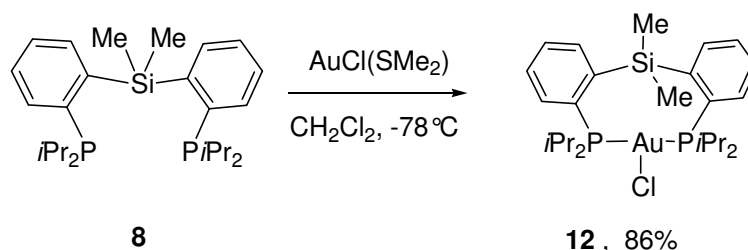


Schéma 12 : Synthèse du complexe **12**.

Au contraire des complexes fluorés, la structure cristallographique de **12** obtenue par diffraction des rayons-X présente une longue distance Au–Si ($r = 1.35$) ainsi qu'une géométrie autour du silicium quasi tétraédrique (Figure 19 et Tableau 9).

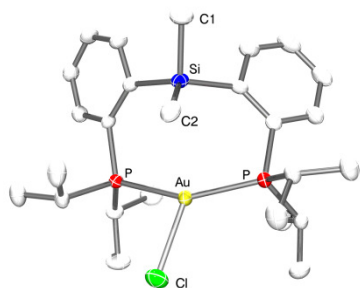


Figure 19 : Structure cristallographique du complexe $\text{DPSiMe}_2(\text{AuCl})$

	12 RX	12* DFT
Au–Si	3.345(1)	3.458
Au–Si– X_{ap}	168.5(3)	168.46
$\sum \text{Si}_{\alpha\text{basal}}$	346.9	347.54
r	1.35	1.24

Tableau 9 : Données géométriques (longueurs de liaisons en Å et angles en °) déterminées cristallographiquement pour le complexe **12** et optimisées par les calculs pour les complexes **12***

Le signal obtenu par RMN ^{29}Si est légèrement déblindé après la coordination (de $\delta = -7.0$ ppm dans le ligand libre à $\delta = -12.4$ ppm dans le complexe), mais est dans la même gamme que celui observé pour **10_{cis}** (complexe sans interaction). De plus, les deux méthyles sur le silicium restent magnétiquement équivalents dans le complexe en RMN ^1H et ^{13}C . Toutes ces données expérimentales indiquent que le silicium n'est pas impliqué dans la coordination.

L'absence de l'interaction Au–Si dans le complexe est également confirmée par l'étude théorique. Les caractéristiques géométriques cristallographiques sont bien reproduites par les calculs DFT, et aucun signe d'une interaction conséquente n'a été trouvé par analyses NBO et AIM.

E. Interaction Au→Si supportée par trois anses phosphorées

Pour aller plus loin dans l'étude de l'interaction or→silicium, nous avons préparé et caractérisé un ligand triphosphine-silane TPSiF . De la même façon que dans les ligands de type borane précédemment étudiés dans l'équipe, nous avons préparé un ligand avec trois anses phosphorées afin de voir si un point d'ancrage supplémentaire pouvait renforcer l'interaction Au→Si.

1. Synthèse du ligand

Le ligand a été préparé à partir du ligand DPSiF_2 **5**, sur lequel est ajoutée une solution de diisopropylphosphine *ortholithiée* fraîchement préparée. Nous avons dû utiliser cette

procédure car il était impossible de substituer un troisième chlore sur le tétrachlorosilane par une anse phosphorée. Le ligand est obtenu après un lavage à l'éther avec un rendement de 33% (Schéma 13). Il a été entièrement caractérisé par spectrométrie RMN, masse haute résolution et diffraction des rayons-X.

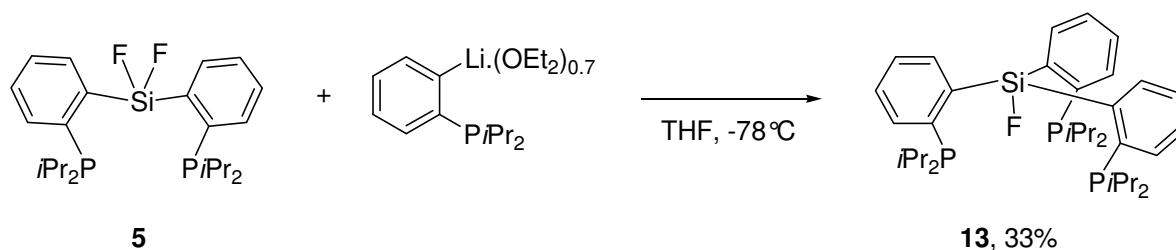


Schéma 13 : Synthèse du ligand TPSiF

La structure obtenue par diffraction des rayons-X du ligand ne présente aucune caractéristique d'un silicium hypervalent. En effet, la géométrie autour du silicium est tétraédrique et les distances P–Si sont longues. De plus, en RMN ^{31}P le déplacement chimique est similaire ($\delta = 3.6$ ppm) à celui de la diisopropylphénylphosphine (PPh^iPr_2 : 6ppm).⁷² Ces données montrent qu'il n'y a pas d'interaction $\text{P} \rightarrow \text{Si}$ au sein des ligands.

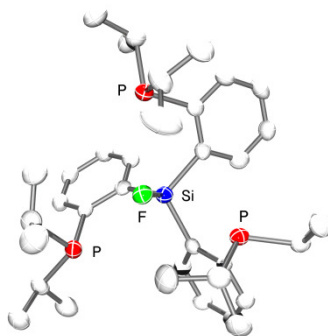


Figure 20 : Structure cristallographique du ligand TPSiF

2. Etude de la coordination

Le complexe d'or(I) correspondant a été synthétisé par coordination de **13** sur $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$. Après 5 minutes, un précipité apparaît qui ne peut être dissous que dans le méthanol et partiellement dans l'alcool benzylique. Le complexe est isolé sous forme d'une

poudre jaune pâle avec un rendement de 89%. Ce complexe a pu être caractérisé par spectroscopie RMN, masse haute résolution et diffraction des rayons-X.

La structure obtenue par diffraction des rayons-X montre que l'or est coordonné par les trois atomes de phosphore, tandis que l'atome de chlore est loin du centre métallique (6.911 Å). Cela indique le caractère ionique du complexe. La distance entre l'or et le silicium est courte ($r = 1.20$). La géométrie autour du silicium est modifiée en comparaison à celle du ligand libre. Elle tend vers une bipyramide à base trigonale, et la longueur de la liaison Si-F est allongée (1.630(6) Å dans le complexe contre 1.592(2) Å dans le ligand libre). Les données structurales confirment la présence d'une interaction de type or \rightarrow silicium dans le complexe.

Etant donné que dans le complexe $\text{TPSiF}(\text{AuCl})$ l'or est cationique alors qu'il ne l'était pas dans les complexes diphosphine-fluorosilanes, il est impossible de faire une comparaison rigoureuse de la force de l'interaction entre les différents modèles.

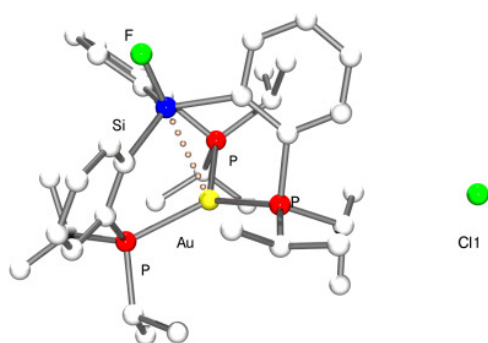


Figure 21 : Structure cristallographique du complexe **14**

	13 RX	13* DFT
Au-Si	2.970(3)	3.022
Au-Si-Xap	180.0(3)	179.95
$\Sigma \text{Si}\alpha\text{basal}$	356.34	356.9
r	1.20	1.22

Tableau 10 : Données géométriques (longueurs de liaisons en Å et angles en °) déterminées cristallographiquement pour le complexe **14** et optimisées par les calculs pour le complexe **14***

En solution, le complexe adopte un comportement inusuel. En effet, deux espèces sont identifiées dans un ratio 70/30 par spectroscopie RMN ^{31}P et ^{19}F . Dans la première espèce les trois atomes de phosphore sont coordonnés à l'or (**14_a**). Dans la seconde espèce seulement deux phosphines sont coordonnées au centre métallique, tandis que le troisième atome de phosphore reste pendant (**14_b**) (Figure 22).

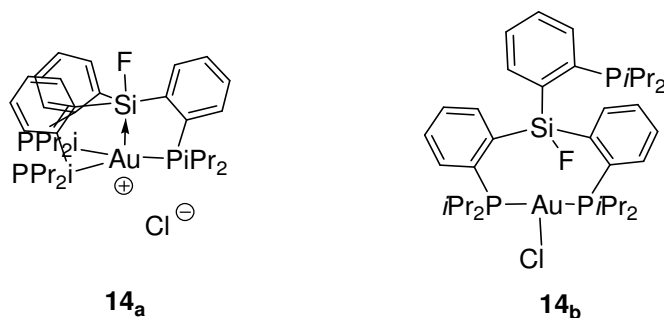


Figure 22 : Différentes espèces après coordination sur l'or(I) du ligand TPSiF

En effet, par RMN ^{31}P , un singulet (60.9 ppm) est observé dans la région de la diisopropylphosphine coordonnée à l'or pour l'espèce **14_a**, et deux signaux sont observés pour le complexe **14_b**. Un dans la région correspondant aux phosphores coordonnés (71.3 ppm, $J_{\text{P-F}} = 10.6$ Hz) et l'autre dans la région du ligand libre (1.0 ppm, $J_{\text{P-F}} = 71.4$ Hz). Par RMN ^{19}F , un comportement similaire est observé avec un singulet à -131.4 ppm pour l'espèce **14_a**, et un triplet dédoublé à -117.4 ppm ($J_{\text{P-F}} = 66.4$ Hz, $J_{\text{P-F}} = 12$ Hz) pour l'espèce **14_b**.

A ce stade, un parallèle peut être fait entre les deux isomères observés pour **14** et ceux observés pour le complexe **10** (*cis* et *trans*). L'isomère **14_a** correspondrait à la forme *trans*, pour lequel l'atome de phosphore est positionné idéalement pour se coordonner au centre métallique et l'isomère **14_b** équivaudrait à la forme *cis* avec le phosphore loin du centre métallique.

Une expérience 2D $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ EXSY a été menée afin de mettre en évidence un échange entre les deux espèces (Figure 23). Le spectre RMN 2D $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ EXSY ne montre aucune tache de corrélation entre les espèces **14_a** et **14_b**, mais seulement entre les différents phosphores de l'espèce **14_b**. Ceci indique un phénomène de coordination-décoordination dynamique entre les phosphores de l'espèce **14_b**. Cependant, des données ne permettent pas d'exclure un échange entre **14_a** et **14_b**, mais indiquent que s'il existe, il est plus lent que le temps t_1 de relaxation des phosphores.

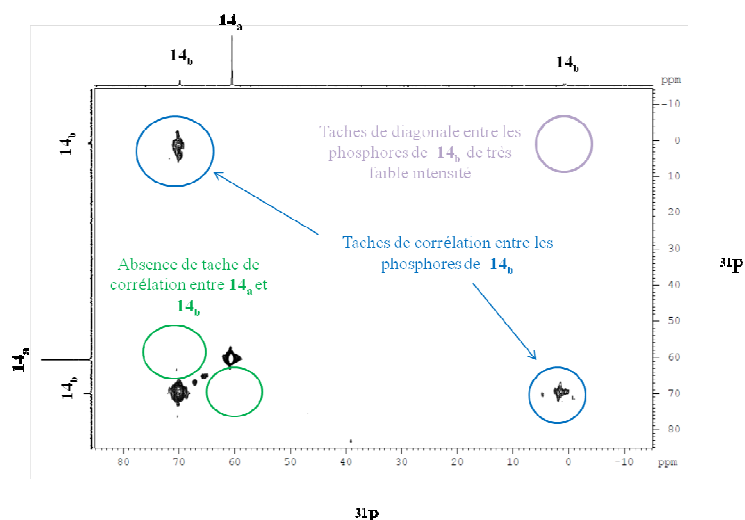


Figure 23 : Spectre RMN 2D $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ EXSY enregistré pour le complexe **14** à 338 K avec un temps de mélange $\tau_m = 100$ ms.

Le signal observé par RMN ^{29}Si pour le complexe **14_a** est déblindé de 16.8 ppm dû à la coordination de l'atome de silicium au centre métallique (de -44.4 pour le ligand à -27.7 ppm pour le complexe). Ceci confirme une interaction de type $\text{or} \rightarrow \text{silicium}$ au sein du complexe **14_a**. Le signal du complexe **14_b** n'a pas pu être observé par RMN ^{29}Si à cause de la faible solubilité du mélange et de la faible proportion de **14_b**. Il n'est donc pas possible de savoir s'il y a une interaction dans **14_b**. Cependant, si l'on compare les résultats obtenus par RMN ^{31}P et ^{19}F avec ceux obtenus pour les complexes diphosphines fluorés, l'attribution de l'atome de fluor en position *cis* par rapport à l'or est évident, car un couplage phosphore fluor est observé. L'atome de fluor n'est donc pas positionné de façon adéquate pour induire une interaction $\text{or} \rightarrow \text{silicium}$.

Des calculs théoriques ont été menés sur ce complexe afin d'expliquer le phénomène observé en solution. Les deux espèces **14_a*** et **14_b*** sont trouvées sur la surface d'énergie potentielle.

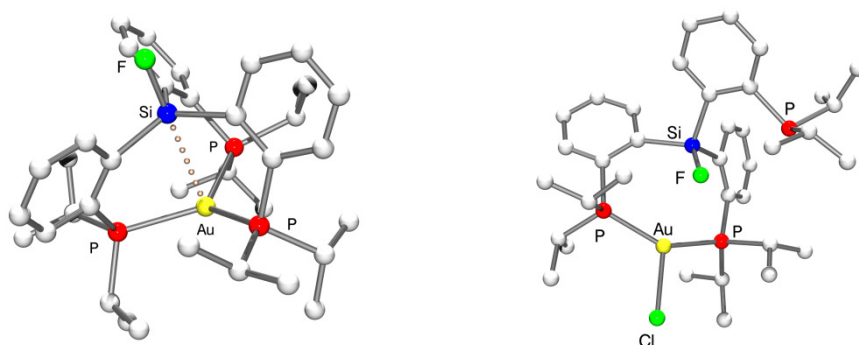


Figure 24 : Géométrie optimisée pour les deux isomères **14_a** (à gauche) et **14_b** (à droite)

Le complexe **14_b*** est de 7 kcal.mol⁻¹ plus stable que **14_a***, et confirme la structure proposée par l'étude RMN. En effet, le fluor est en position *cis* par rapport à l'or, tandis que le bras phosphoré décoordiné est en position *trans*. Aucune évidence d'une interaction Au→Si n'a été trouvée dans ce complexe que ce soit dans le cas où le chlore est coordonné ou non.

Les données obtenues par DFT pour l'espèce **14_a*** reproduisent bien celles de la structure obtenue par diffraction des rayons-X. L'analyse NBO au second ordre de perturbation montre la présence d'une interaction de type donneur-accepteur entre une orbitale d de l'or et l'orbitale σ^* Si-F, avec une énergie de délocalisation de 7.3 kcal.mol⁻¹. L'analyse AIM indique un chemin de liaison entre l'or et le silicium, ainsi qu'un point critique de liaison localisé, la valeur de la densité en ce point est de $2.62 \cdot 10^{-2}$ e bohr⁻³. L'étude théorique confirme la présence d'une interaction de type donneur-accepteur or→silicium au sein du complexe [TPSiF(Au)]⁺(Cl)⁻ du même ordre de grandeur que dans les complexes neutres DPSiFR.AuCl.

F. Comparaison de l'interaction Au→Sn et Au→Si

Au cours de ce chapitre, nous avons mis en évidence des interactions Au→Sn et Au→Si, dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier le cas de l'étain, puis repoussé les limites de l'interaction en étudiant le cas du silicium. En effet, l'étain est connu pour former des adduits plus forts avec les bases organiques de Lewis que le silicium. Nous avons montré que cette propriété était transposable aux métallobases.

Les données structurales et théoriques obtenues pour les deux complexes similaires **3** et **10** ont été comparées (Schéma 14 ; Tableau 11). L'étude cristallographique montre une

interaction plus forte dans le cas du complexe stannane. En effet, la distance Au–E est plus courte pour l'étain alors que l'atome est plus gros que le silicium. Dans le cas du complexe **10**, le ratio r est du même ordre de grandeur que ceux observés pour l'interaction Au→B. La géométrie autour de l'élément du groupe 14 s'éloigne plus de la bipyramide à base trigonale dans le cas du silicium que dans celui de l'étain. L'étude théorique est en accord avec l'étude expérimentale. En effet, l'énergie de stabilisation trouvée en NBO au second ordre pour l'interaction donneur–accepteur dans le complexe stannane entre l'or et l'élément du groupe 14 est trois fois supérieure à celle calculée pour le complexe silane. En AIM, la valeur de la densité électronique au point critique de liaison trouvée entre l'étain et l'or est largement supérieure à celle trouvée entre le silicium et le centre métallique. Les caractéristiques géométriques et théoriques indiquent que la coordination de l'étain avec l'or est plus forte que celle avec le silicium.

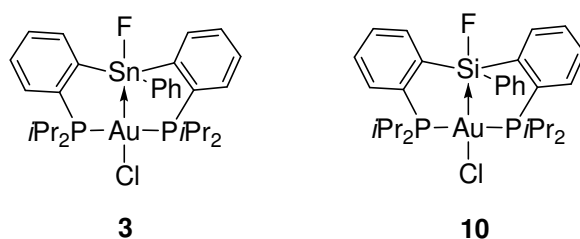


Schéma 14 : Complexes $\text{DPE}^{14}\text{PhF}(\text{AuCl})$ Données caractéristiques

complexe	3 (E = Sn)	10 (E = Si)
$d(\text{E}-\text{Au})(\text{\AA})$	2.891(4)	3.090(3)
$\Sigma E_{\alpha} (^{\circ})$	359.9	353.4(6)
$r = d(\text{AuE})/\Sigma_{cov}$	1.05	1.25
$\rho(r)$ (e bohr ⁻³) au BCP	$3.50 \cdot 10^{-2}$	$2.13 \cdot 10^{-2}$
ΔE_{NBO} (kcal mol ⁻¹)	22.8	7.6

Tableau 11 : Comparaison de Au→E dans les complexes $\text{DPE}^{14}\text{PhF}(\text{AuCl})$

G. Conclusion

Le but de cette étude était d'une part d'étendre le concept de ligand σ -accepteur aux éléments du groupe 14 saturés en électrons et d'autre part de sonder les limites de l'interaction donneur-accepteur $M \rightarrow E$. Au sein de l'équipe, la coordination d'éléments du groupe 13 en tant que ligands σ -accepteurs a été démontrée. Nous avons montré que de par leur capacité à étendre leur valence *via* leurs orbitales σ^* , des ligands silanes et stannanes pouvaient coordonner l'or *via* des interactions donneur-accepteur $Au \rightarrow (Si, Sn)$.

Une étude complète a été menée sur les ligands diphosphine-silane, et l'influence électronique et stérique des substituants a été étudiée. Cette étude nous a permis de mettre en évidence qu'un seul atome de fluor était nécessaire pour avoir l'interaction, et que sa position en *trans* de l'or était primordiale. Contrairement à ce qui avait été démontré pour les adduits avec les bases organiques de Lewis, l'autre substituant n'a pas d'influence sur la force de l'interaction.

Ces résultats mettent en lumière que le concept de ligands σ -accepteurs n'est pas limité aux espèces insaturées (les éléments du groupe 13) et qu'il peut s'appliquer à des acides de Lewis plus faibles. De plus, ce travail a permis de montrer un nouveau mode de coordination des ligands silanes sur les métaux de transition. Lors de cette étude, nous avons aussi constaté que l'architecture du ligand semble optimale pour la stabilisation et l'étude de la coordination du silicium. Notons, que dans la littérature, la même architecture de ligand diphosphine-silane [*o*-(R_2P) C_6H_4] $Si(R'R'')$ a également été utilisée pour mettre en évidence d'autres modes de coordination du silicium (Schéma 15).⁸⁸⁻⁹³

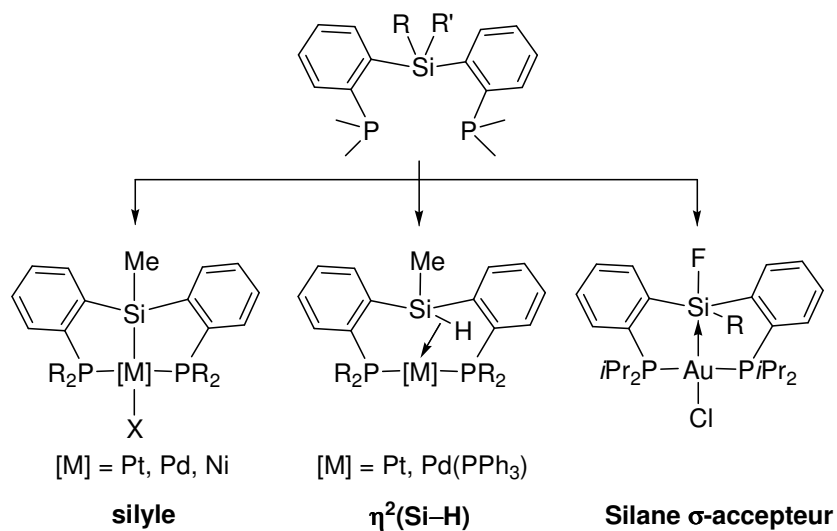


Schéma 15 : Représentation schématique de plusieurs types de complexes préparés à partir de ligand diphosphine-silane avec un σ -phénylène comme espaceur

Dans le second chapitre, nous avons décidé d'utiliser la même architecture de ligand pour étudier d'autres types d'interactions originales entre le silicium et les métaux de transition. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la coordination de liaisons σ -SiSi avec les métaux du groupe 11.

Références

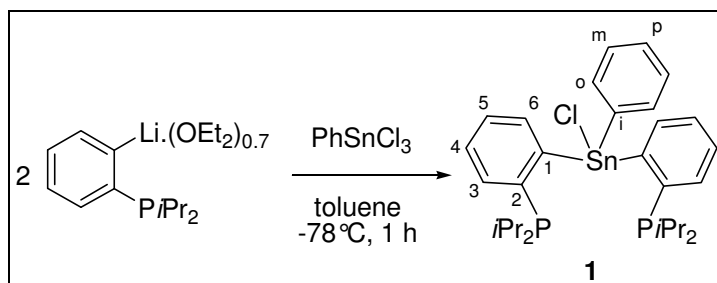
1. Shriver, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3509.
2. Burlitch, J. M.; Leonowicz, M. E.; Petersen, R. B.; Hughes, R. E. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1097.
3. Amgoune, A.; Bourissou, D. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 859.
4. Nuber, B.; Schatz, W.; Ziegler, M. *L.Z.Naturforsch.* **1990**, 45b, 508.
5. Rutsch, P.; Renner, G.; Huttner, G.; Sandhoefner, S. *Z.Naturforsch.B* **2002**, 57, 757.
6. Leiner, E.; Hampe, O.; Scheer, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 584.
7. Bunn, N. R.; Aldridge, S.; Kays, D. L.; Coombs, N. D.; Day, J. K.; Ooi, L. I.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B. *Organometallics* **2005**, 24, 5879.
8. Esser, M.; Neumuller, B.; Petz, W.; Uddin, J.; Frenking, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 915.
9. Aldridge, S.; Kays, D. L.; Bunn, N. R.; Coombs, N. D.; Ooi, L. I. *Main Group Met. Chem.* **2005**, 28, 201.
10. Fischer, R. A.; Miehr, A.; Hoffmann, H.; Rogge, W.; Boehme, C.; Frenking, G.; Herdtweck, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1466.
11. Cokoja, M.; Gemel, C.; Steinke, T.; Schroeder, F.; Fischer, R. A. *Dalton Trans.* **2005**, 44.
12. Steinke, T.; Gemel, C.; Cokoja, M.; Winter, M.; Fischer, R. A. *Dalton Trans.* **2005**, 55.
13. Braunschweig, H.; Gruss, K.; Radacki, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 7782.
14. Braunschweig, H.; Gruss, K.; Radacki, K. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8595.
15. Hill, A. F.; Owen, G. R.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Angew.Chem., Int.Ed.* **1999**, 38, 2759.
16. Braunschweig, H.; Dewhurst, R. D.; Schneider, A. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3924.
17. Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12056.
18. Bontemps, S.; Gornitzka, H.; Bouhadir, G.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 1611.
19. Sircoglou, M.; Bontemps, S.; Mercy, M.; Saffon, N.; Takahashi, M.; Bouhadir, G.; Maron, L.; Bourissou, D. *Angew.Chem., Int.Ed.* **2007**, 46, 8583.
20. Vergnaud, J.; Ayed, T.; Hussein, K.; Vendier, L.; Grellier, M.; Bouhadir, G.; Barthelat, J. C.; Sabo-Etienne, S.; Bourissou, D. *Dalton Trans.* **2007**, 2370.
21. Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Gu, W.; Mercy, M.; Chen, C. H.; Foxman, B.; Maron, L.; Ozerov, O.; Bourissou, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 1481.
22. Bontemps, S.; Sircoglou, M.; Bouhadir, G.; Puschmann, H.; Howard, J. A. K.; Dyer, P. W.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 731.
23. Sircoglou, M.; Bouhadir, G.; Saffon, N.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *Organometallics* **2008**, 27, 1675.
24. Sircoglou, M.; Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Saffon, N.; Miqueu, K.; Gu, W.; Mercy, M.; Chen, C. H.; Foxman, B. M.; Maron, L.; Ozerov, O. V.; Bourissou, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16729.
25. Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Apperley, D. C.; Dyer, P. W.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *J.Chem. Asian* **2009**, 4, 428.
26. Sircoglou, M.; Mercy, M.; Saffon, N.; Coppel, Y.; Bouhadir, G.; Maron, L.; Bourissou, D. *Angew.Chem., Int.Ed.* **2009**, 48, 3454.
27. Sircoglou, M.; Bontemps, S.; Mercy, M.; Miqueu, K.; Ladeira, S.; Saffon, N.; Maron, L.; Bouhadir, G.; Bourissou, D. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3983.
28. Derrah, E. J.; Sircoglou, M.; Mercy, M.; Ladeira, S.; Bouhadir, G.; Miqueu, K.; Maron, L.; Bourissou, D. *Organometallics* **2011**, 30, 657.
29. Pierrefixe, S. C. A. H.; Fonseca Guerra, C.; Bickelhaupt, F. M. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 819.
30. Hoffmann, R.; Howell, J. M.; Muettert, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3047.
31. Cordero, B.; Gomez, V.; Platero-Prats, A. E.; Reyes, M.; Echeverria, J.; Cremades, E.; Barragan, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
32. Batsanov, S. S. *Inorg. Mat.* **2001**, 37, 871.
33. Williams, E. A.; Cargioli, J. D. Silicon-29 NMR Spectroscopy. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Volume 9 ed.; Webb, G. A., Ed.; Academic Press: **1979**; pp 221-318.
34. Gay-Lussac, J. L.; Thenard, L. J. *Mémoires de Physique et de Chimie de la Société d'Arcueil* **1809**, 2, 317.
35. Davy, J. *Trans. Roy. Soc. London* **1812**, 102, 352.
36. Corriu, R. J. P.; Young, J. C. Hypervalent Silicon Compounds. In *Organic Silicon Compounds (1989)*, John Wiley & Sons, Ltd: **1989**; pp 1241-1288.
37. Holmes, R. R. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 17.
38. Chuit, C.; Corriu, R. J. P.; Reye, C.; Young, J. C. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1371.
39. Wong, C. Y.; Woollins, J. D. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 175.

40. Holmes, R. R. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 927.
41. Jastrzebski, J. T. B. H.; Van Koten, G. *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, 35, 241.
42. Okawara, R.; Webster, D. E.; Rochow, E. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3287.
43. Beattie, I. R.; Gilson, T. *J. Chem. Soc.* **1961**, 2582.
44. van der Kerk, G. J. M.; Luijten, J. G. A.; Janssen, M. J. *Chimia* **1962**, 16, 10.
45. Janssen, M. J.; Luijten, J. G. A.; van der Kerk, G. J. M. *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 286.
46. Hulme, R. *J. Chem. Soc.* **1963**, 1524.
47. Beattie, I. R.; Ozin, G. A. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2267.
48. Mather, G. G.; McLaughlin, G. M.; Pidcock, A. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans* **1973**, 1823.
49. Onan, K. D.; McPhail, A. T.; Yoder, C. H.; Hillyard, R. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 209.
50. Kumar Das, V. G.; Mun, L. K.; Wei, C.; Blunden, S. J.; Mak, T. C. W. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 322, 163.
51. Weichmann, H.; Meunier-Piret, J.; van Meerssche, M. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 309, 267.
52. Toshimitsu, A.; Saeki, T.; Tamao, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9210.
53. Kano, N.; Komatsu, F.; Yamamura, M.; Kawashima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7097.
54. Grobe, J.; Hildebrandt, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 590, 65.
55. Grobe, J.; Hildebrandt, W.; Martin, R.; Walter, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 592, 121.
56. Grobe, J.; Goebelbecker, S.; Syndikus, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 43.
57. Grobe, J.; Martin, R.; Huttner, G.; Zolnai, L. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 607, 79.
58. Grobe, J.; Krummen, N.; Wehmschulte, R.; Krebs, B.; Laege, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1645.
59. Grobe, J.; Lutke-Brochtrup, K.; Krebs, B.; Lage, M.; Niemeyer, H. H.; Wurthwein, E. U. *Khim. Interesakh Ustoich. Razvit.* **2008**, 16, 41.
60. Silver, J. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1990**, 3513.
61. Rulkens, R.; Lough, A. J.; Manners, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35, 1805.
62. Zechel, D. L.; Hultsch, K. C.; Rulkens, R.; Balaishis, D.; Ni, Y.; Pudelski, J. K.; Lough, A. J.; Manners, I.; Foucher, D. A. *Organometallics* **1996**, 15, 1972.
63. Guo, L.; Bradshaw, J. D.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **1995**, 14, 586.
64. Wagler, J.; Hill, A. F.; Heine, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4225.
65. Wagler, J.; Brendler, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 624, S624.
66. Truflandier, L. A.; Brendler, E.; Wagler, J.; Autschbach, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 255, S255.
67. Bouhadir, G.; Amgoune, A.; Bourissou, D. *Adv. Organomet. Chem.* **2010**, 58, 1.
68. Wharf, I.; Lebuis, A. M.; Roper, G. A. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 294, 224.
69. Baresš, J.; Novák, P.; Nádvorník, i; Jambor, R.; Lébl, T.; Císarová, I.; Ružicka, A.; Holecek, J. *Organometallics* **2004**, 23, 2967.
70. Varga, R. A.; Schuermann, M.; Silvestru, C. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 623, 161.
71. Colton, R.; Dakternieks, D. *Inorganica Chimica Acta* **1988**, 148, 31.
72. Maier, L.; Diel, P. J.; Tebby, C.; *Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data*; CRC Press, Boca Raton FL ed.; **1991**; Vol. chapter 6.
73. Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Dyer, P. W.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5149.
74. Bricklebank, N.; Godfrey, S. M.; McAuliffe, C. A.; Pritchard, R. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 695.
75. Müller, G.; Brand, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2820.
76. Davis, M. F.; Clarke, M.; Levason, W.; Reid, G.; Webster, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 2773.
77. Bader, R. F. W. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: **2007**; Vol. chapter 2; pp. 35-59.
78. Huggett, P. G.; Manning, K.; Wade, K. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, 42, 665.
79. Voir partie expérimentale
80. Jackman L M *Dyn. Mass Spectrom.* **1975**.
81. Perrin, C. L.; Gipe, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4036.
82. Perrin, C. L.; Dwyer, T. *J. Chem. Rev.* **1990**, 90, 935.
83. Orrell, K. G. Dynamic Nmr Spectroscopy in Inorganic and Organometallic Chemistry. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Volume 37 ed.; Webb, G. A., Ed.; Academic Press: **1999**; pp 1-74.
84. Gromova, M.; Jarjays, O.; Hamman, S.; Nardin, R.; Béguin, C.; Willem, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2000, 545.
85. Pour télécharger le logiciel : <http://mestrelab.com/software/exsycalc/>
86. Klebe, G.; Hensen, K.; Fuess, H. *Chem. Ber* **1983**, 116, 3125.
87. Carré, F.; Corriu, R. J. P.; Kpoton, A.; Poirier, M.; Royo, G.; Young, J. C.; Belin, C. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 470, 43.

-
88. MacInnis, M. C.; MacLean, D. F.; Lundgren, R. J.; McDonald, R.; Turculet, L. *Organometallics* **2007**, 26, 6522.
 89. Mitton, S. J.; McDonald, R.; Turculet, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 8568, S8568.
 90. Mitton, S. J.; McDonald, R.; Turculet, L. *Organometallics* **2009**, 28, 5122.
 91. Morgan, E.; MacLean, D. F.; McDonald, R.; Turculet, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14234.
 92. Takaya, J.; Iwasawa, N. *Organometallics* **2009**, 28, 6636.
 93. Takaya, J.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15254.

Partie expérimentale et théorique

Synthesis of ligand DPSnPhCl



***The same atom numbering has been used for the ligand **1** and the other compound. ***

A solution of the *o*-lithiated diisopropylphenylphosphine (598 mg, 2.37 mmol) in toluene (5 mL) was added dropwise to a solution of SnPhCl_3 (194.8 μL , 1.18 mmol) in toluene (1 mL) at -78°C . The solution was allowed to warm slowly to room temperature during 1h, after which the volatiles were removed under vacuum, and then the ligand was extracted from the salts with dichloromethane (10 mL). **1** was isolated as a white powder (633 mg, 87% yield). Colorless crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from pentane solution at -30°C .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR $\delta = 20.1$ (s, $^3J_{\text{P-}^{117}\text{Sn}} = 38.3$ Hz, $^3J_{\text{P-}^{119}\text{Sn}} = 40.4$ Hz).

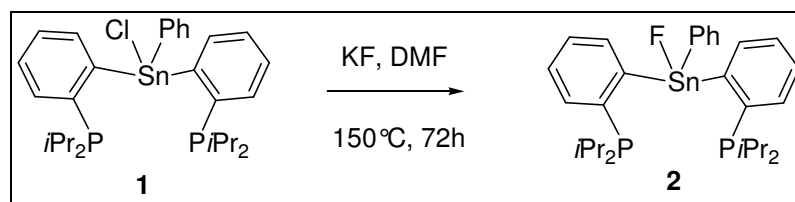
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR $\delta = -126.4$ (t, $^3J_{\text{Sn-P}} = 40.3$ Hz).

^1H NMR $\delta = 8.57$ (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, $^3J_{\text{H-Sn}} = 69.5$ Hz ; H_6), 8.26 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{H-Sn}} = 62.8$ Hz ; $\text{H}_o \text{ Ph}$), 7.28-7.07 (m, 9H, H_3 , H_4 , H_5 , $\text{H}_m \text{ Ph}$, $\text{H}_p \text{ Ph}$), 1.91 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz ; CHCH_3), 1.79 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz ; CHCH_3), 0.88 (m, 18H, CHCH_3), 0.59 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-P}} = 11.9$ Hz ; $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz ; CHCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR $\delta = 158.3$ (AA'X, $N = 41.5$ Hz ; C_2), 145.7 (AA'X, $N = 9.8$ Hz ; $\text{C}_{\text{Sn Ph}}$), 142.0 (s ; C_1), 137.1 (AA'X, $N = 10.6$ Hz ; $\text{C}_o \text{ Ph}$), 136.6 (m ; C_6), 131.6, 129.9, 129.0, 128.7, 128.0 (s ; C_3 , C_4 , C_5 , $\text{C}_m \text{ Ph}$, $\text{C}_p \text{ Ph}$), 25.0 (m ; CHCH_3), 24.8 (m ; CHCH_3), 20.3 (AA'X, $N = 5.7$ Hz ; CHCH_3), 19.6 (AA'X, $N = 7.2$ Hz ; CHCH_3), 19.4 (AA'X, $N = 6.7$ Hz ; CHCH_3), 19.1 (AA'X, $N = 3.7$ Hz ; CHCH_3).

HRMS (ESI+) calcd for $[\text{M-Cl}] = \text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{P}_2\text{Sn}^+$: 583.1706, found: 583.1729.

Synthesis of ligand DPSnPhF



A solution of diphenylstannane **1** (422 mg, 0.68 mmol) in dimethylformamide (5 mL) was added to a suspension of KF, that had been dried at 150°C in vacuo, in dimethylformamide (10 mL), the mixture was warmed during 72h at 150°C. Then, the solution was pumped to dryness, and the residue was washed with *n*-pentane (3 x 1 mL). **2** was isolated as a white powder (205mg, 50%) Colorless crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from pentane solution at -30°C.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR $\delta = 1.7$ (d, $^3J_{\text{P-}^{117}\text{Sn}} = 53.6$ Hz, $^3J_{\text{P-}^{119}\text{Sn}} = 55.9$ Hz, $^4J_{\text{P-F}} = 47.4$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR $\delta = -162.4$ Hz (td, $^1J_{\text{Sn-F}} = 2325$ Hz, $^3J_{\text{Sn-P}} = 55.6$ Hz).

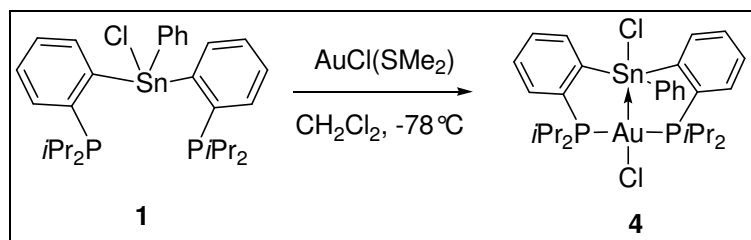
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR $\delta = -205.0$ (t, $^1J_{\text{F-}^{117}\text{Sn}} = 2221.9$ Hz, $^1J_{\text{F-}^{119}\text{Sn}} = 2324.5$ Hz, $^3J_{\text{F-P}} = 47.3$ Hz).

^1H NMR $\delta = 8.48$ (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{H-Sn}} = 62.0$ Hz ; H_6), 8.27 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{H-Sn}} = 61.6$ Hz ; $\text{H}_o \text{ Ph}$), 7.36-7.05 (m ; 9H, $\text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_m \text{ Ph}, \text{H}_p \text{ Ph}$) 1.89 (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz ; CHCH_3), 0.90 (m, 18H ; CHCH_3), 0.63 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-P}} = 12.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz ; CHCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR $\delta = 158.6$ (m ; C_2), 145.1 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 17.0$ Hz ; $\text{C}_{\text{Sn Ph}}$), 142.7 (s ; C_1), 137.0 (m ; $\text{C}_o \text{ Ph}$), 136.8 (m ; C_6), 131.5, 129.7, 128.9, 128.8, 128.1 (s ; $\text{C}_3, \text{C}_4, \text{C}_5, \text{C}_m \text{ Ph}, \text{C}_p \text{ Ph}$), 25.0 (m ; CHCH_3), 24.4 (m ; CHCH_3), 19.9 (AA'X, $N = 5.0$ Hz ; CHCH_3), 19.6 (AA'X, $N = 7.5$ Hz ; CHCH_3), 19.4 (AA'X, $N = 4.5$ Hz ; CHCH_3), 19.3 (AA'X, $N = 6.5$ Hz ; CHCH_3).

HRMS (ESI+) calcd for $[\text{M-F}] = \text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{P}_2\text{Sn}^+$: 583.1706, found: 583.1699.

Synthesis of complex $\text{DPSnPhCl}(\text{AuCl})$



A solution of **1** (105 mg, 0.17 mmol) in dichloromethane (1 mL) was added to a suspension of $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ (50 mg, 0.17 mmol) of dichloromethane (1 mL) at -78°C . After warming to room temperature, the solution was pumped to dryness and the complex **4** was isolated as a white powder (127 mg, 88%). Colorless crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from dichloromethane/pentane solution at room temperature.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ = 74.5 (s, $^3J_{\text{P}-^{117}\text{Sn}}$ = 67.7 Hz, $^3J_{\text{P}-^{119}\text{Sn}}$ = 70.6 Hz).

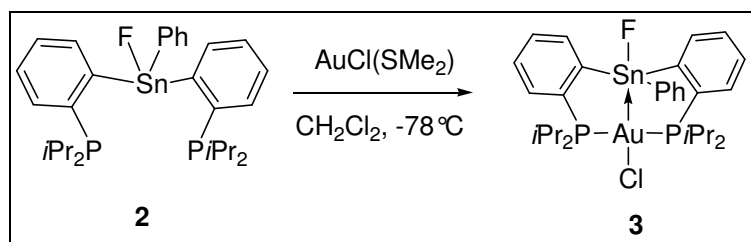
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR δ = - 81 (s br).

^1H NMR δ = 8.76 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8.7 Hz, $^3J_{\text{H-Sn}}$ = 67.2 Hz ; H_o Ph), 8.06 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.9 Hz, $^3J_{\text{H-Sn}}$ = 74.1 Hz ; H_6), 7.58-7.20 (m ; 9H, H_3 , H_4 , H_5 , H_m Ph, H_p Ph) 3.01 (s br , 2H, CHCH₃), 2.73 (s br, 2H ; CHCH₃), 1.40 (s br, 6H ; CHCH₃), 1.09 (s br, 6H ; CHCH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ = 154.4 (m ; C_1 or C_2), 145.6 (s , C_i Ph), 138.8 (AXX', N = 8.4 Hz, C_6), 136.6 (s ; C_o Ph), 133.9 (m ; C_1 or C_2 Ph), 131.6 (s ; C_5), 131.5 (AXX', N = 3.3 Hz ; C_3), 129.9 (s ; C_p Ph), 129.6 (m ; C_4), 129.0 (s ; C_m Ph), 28.1 (AXX', N = 13.1 Hz ; CHCH₃), 26.6 (AXX', N = 13.7 Hz ; CHCH₃), 19.6 (s ; CHCH₃), 18.7 (s ; CHCH₃), 18.5 (s ; CHCH₃), 17.5 (s ; CHCH₃).

HRMS (ESI+) calcd for $[\text{M}-\text{Cl}] = \text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{P}_2\text{SnClAu}^+$: 815.1060, found: 815.1022.

Synthesis of complex DPSnPhF(AuCl)



A solution of **2** (102 mg, 0.17 mmol) in dichloromethane (1 mL) was added to a suspension of AuCl(SMe₂) (50 mg, 0.17 mmol) of dichloromethane (1 mL) at -78°C . After warming to room temperature, the solution was pumped to dryness and the complex **5** was isolated as a white powder (123 mg, 87%). Colorless crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from dichloromethane/pentane solution at -30°C .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ = 79.1 (d, $^3J_{\text{P-}^{117}\text{Sn}}$ = 53.4 Hz, $^3J_{\text{P-}^{119}\text{Sn}}$ = 55.7 Hz, $^4J_{\text{P-F}}$ = 14.9 Hz).

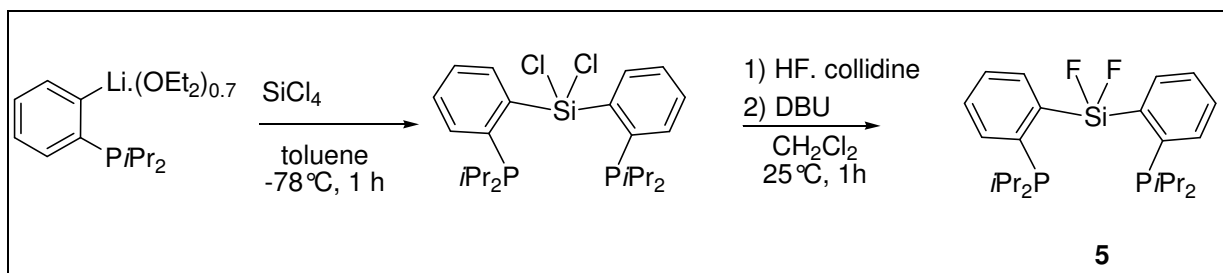
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR δ = -147.8 Hz (td, $^1J_{\text{Sn-F}}$ = 2110.4 Hz, $^3J_{\text{Sn-P}}$ = 56 Hz).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ = -189.6 (t, $^1J_{\text{F-}^{117}\text{Sn}}$ = 2016.6 Hz, $^1J_{\text{F-}^{119}\text{Sn}}$ = 2110.2 Hz, $^3J_{\text{F-P}}$ = 15 Hz).

^1H NMR δ = 8.14 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8.7 Hz, $^3J_{\text{H-Sn}}$ = 59.0 Hz; H_o Ph), 8.14 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8.1 Hz, $^3J_{\text{H-Sn}}$ = 66.8 Hz; H₆), 7.65-7.26 (m; 9H, H₃, H₄, H₅, H_m Ph, H_p Ph), 3.25 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.9 Hz; CHCH₃), 2.79 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.9 Hz; CHCH₃), 1.60 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-P}}$ = 17.0 Hz; $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.1 Hz; CHCH₃), 1.23 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-P}}$ = 15.9 Hz; $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.3 Hz; CHCH₃), 1.09 (dd, 12H, $^3J_{\text{H-P}}$ = 17.0 Hz; $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.2 Hz; CHCH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ = 158.6 (m; C₂), 145.1 (d, $^3J_{\text{C-P}}$ = 17.0 Hz; C_i Ph), 142.7 (s; C₁), 137.0 (m; C_o Ph), 136.8 (m; C₆), 131.5, 129.7, 128.9, 128.8, 128.1 (s; C₃, C₄, C₅, C_m Ph, C_p Ph), 25.0 (m; CHCH₃), 24.4 (m; CHCH₃), 19.9 (AA'X, N = 5.0 Hz; CHCH₃), 19.6 (AA'X, N = 7.5 Hz; CHCH₃), 19.4 (AA'X, N = 4.5 Hz; CHCH₃), 19.3 (AA'X, N = 6.5 Hz; CHCH₃).

HRMS (ESI+) calcd for [M-Cl] = C₃₀H₄₁P₂SnFAu⁺: 799.1355, found: 799.1316.

Synthesis of ligand DPSiF₂

A solution of SiCl₄ (209 μ L, 1.82 mmol) in toluene (5 mL) was added dropwise to a solution of the *o*-lithiated diisopropylphenylphosphine (939 mg, 3.72 mmol) in toluene (10 mL) at -78°C. The solution was allowed to warm slowly to room temperature during 4h, after which the volatiles were removed under vacuum, dichloromethane (15 mL) was then added to the mixture to extract diphosphanil-silane. A solution of HF.collidine (284 mg, 3.64 mmol) in dichloromethane (5 mL) was added to the solution of diphosphanil-silane in dichloromethane (15 mL) at room temperature, the mixture was allowed to stir 30 minutes. Then, the solution was pumped to dryness, and the residue was extracted with *n*-pentane (3 x 10 mL). Residual phosphonium salt was deprotonated with DBU (97 μ L, 0.65 mmol) in dichloromethane (5 mL). The solution was pumped to dryness and the solid extracted with *n*-pentane (3 x 5 mL). Filtrates were combined and concentrated to 10 mL and stored at -30°C overnight. The ligand **5** was isolated as a white powder (393 mg, 48% yield).

³¹P{¹H} NMR (C₆D₆, 202.5 MHz, 298 K) δ = 5.87 (t, ⁴J_{P-F} = 48 Hz).

²⁹Si NMR (C₆D₆, 99.4 MHz, 298 K) δ = -33.11 (t, ¹J_{Si-F} = 288 Hz).

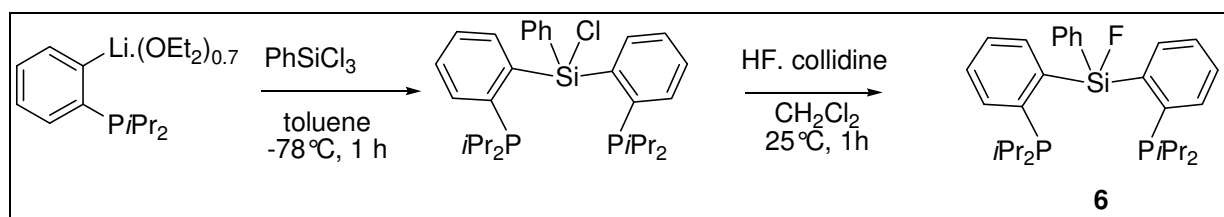
¹⁹F{¹H} NMR (C₆D₆, 282.5 MHz, 298 K) δ = -131.1 (t, ¹J_{F-Si} = 288 Hz, ⁴J_{F-P} = 48 Hz).

¹H NMR (C₆D₆, 500 MHz, 298 K) δ = 8.41 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz ; H₃), 7.26 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.3 Hz ; H₆), 7.18 (m ; 2H, H₄) 7.14 (m ; 2H, H₅), 1.83 (sept d, 4H, ²J_{H-P} = 3.8 Hz, ³J_{H-H} = 7 Hz ; CHCH₃), 1.00 (dd, 12H, ³J_{H-P} = 14.3 Hz, ³J_{H-H} = 7.0 Hz ; CHCH₃), 0.71 (dd, 12H, ³J_{H-P} = 12.3 Hz, ³J_{H-H} = 7.0 Hz ; CHCH₃).

¹³C{¹H} NMR δ = 154.4 (m ; C₁ or C₂), 145.6 (s ; C_iPh), 138.8 (AA'X, N = 8.4 Hz ; C₆), 136.6 (s ; C_o Ph), 133.9 (m ; C₁ or C₂), 131.6 (s ; C₅), 131.5 (AA'X, N = 3.3 Hz ; C₃), 129.9 (s ; C_pPh), 129.6 (m ; C₄), 129.0 (s ; C_mPh), 28.1 (AA'X, N = 13.1 Hz ; CHCH₃), 26.6 (AA'X, N = 13.7 Hz ; CHCH₃), 19.6 (s ; CHCH₃), 18.7 (s ; CHCH₃), 18.5 (s ; CHCH₃), 17.5 (s ; CHCH₃).

HRMS (ESI⁺) calcd for [M+H]⁺ = C₂₄H₃₇P₂F₂Si⁺: 453.2133, found: 453.2108.

Synthesis of ligand DPSiPhF



A solution of SiPhCl_3 (186 μL , 1.16 mmol) in toluene (5 mL) was added dropwise to a solution of the *o*-lithiated diisopropylphenylphosphine (616 mg, 2.44 mmol) in toluene (5 mL) at -78°C . The solution was allowed to warm slowly to room temperature during 4h, after which the volatiles were removed under vacuum, and the product was extracted from the salts with dichloromethane (10 mL) and directly engaged in the second step reaction. A solution of HF.collidine (90 mg, 1.16 mmol) in dichloromethane (5 mL) was added to the product in dichloromethane (10 mL) at room temperature, the mixture was allowed to stir for 30 minutes. Then, the solution was pumped to dryness, and the residue was extracted with *n*-pentane (3 x 5 mL). The filtrate was concentrated to 5 mL, stored at -30°C overnight and the resulting white precipitate was washed with pentane (2 x 1 mL). The ligand **6** was isolated as a white powder (216.5 mg, 37% yield).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 202.5 MHz, 298 K) δ = 3.62 (d, $^4J_{\text{P-F}}$ = 86.8 Hz).

^{29}Si NMR (CDCl_3 , 99.4 MHz, 298 K) δ = -5.2 (d, $^1J_{\text{Si-F}}$ = 289 Hz).

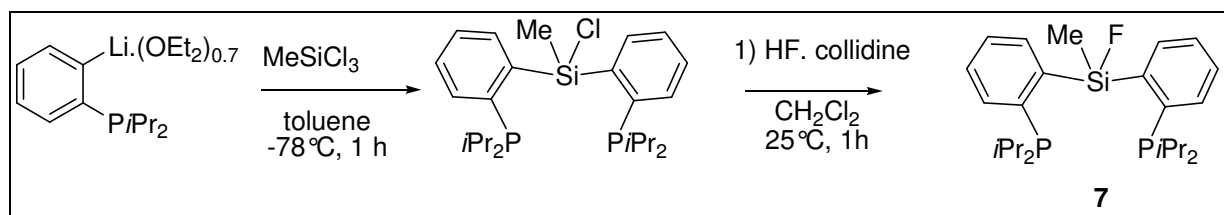
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 282.2 MHz, 298 K) δ = -144 (d, $^4J_{\text{F-P}}$ = 87 Hz).

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K) δ = 7.59 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.1 Hz ; H_6), 7.56 (dd, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8.0 Hz, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8.1 Hz ; H_m Ph), 7.46 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.5 Hz ; H_3), 7.42 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.4 Hz ; H_5), 7.38 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.4 Hz ; H_o Ph), 7.31 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.5 Hz ; H_p Ph), 7.25 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.4 Hz ; H_4), 2.09 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.9 Hz ; CHCH_3), 1.94 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.0 Hz ; CHCH_3), 1.05 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-P}}$ = 7.1 Hz, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.9 Hz ; CHCH_3), 1.04 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-P}}$ = 6.4 Hz, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.9 Hz ; CHCH_3), 0.83 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-P}}$ = 5.2 Hz, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.1 Hz ; CHCH_3), 0.75 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-P}}$ = 5.5 Hz, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.1 Hz ; CHCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz, 298 K) δ = 145.0 (d, $^1J_{\text{C-P}}$ = 19 Hz, C_2), 144.0 (dd, $^2J_{\text{C-P}}$ = 45.0 Hz, $^2J_{\text{C-F}}$ = 13.5 Hz ; C_1), 137.5 (td, $^2J_{\text{C-P}}$ = 15.6 Hz, $^4J_{\text{C-F}}$ = 2.8 Hz ; C_3), 135.6 (s ; C_m Ph), 132.1 (s ; C_6), 129.5 (s ; C_o Ph), 129.3 (s ; C_5), 127.6 (s ; C_4), 127.4 (s ; C_p Ph), 25.3 (d, $^1J_{\text{C-P}}$ = 14.5 Hz ; CHCH_3), 24.9 (d, $^1J_{\text{C-P}}$ = 14.5 Hz ; CHCH_3), 20.2 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ = 12.9 Hz ; CHCH_3), 20.2 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ = 18.9 Hz ; CHCH_3), 20.2 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ = 10.8 Hz ; CHCH_3), 19.6 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ = 16.0 Hz ; CHCH_3).

HRMS (ESI+) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{P}_2\text{FSi}$: 511.2515, found: 511.2533.

Synthesis of ligand DPSiMeF



A solution of SiMeCl_3 (137 μL , 1.17 mmol) in toluene (5 mL) was added dropwise to a solution of the *o*-lithiated diisopropylphenylphosphine (621 mg, 2.46 mmol) in toluene (5 mL) at -78°C . The solution was allowed to warm slowly to room temperature during 4h, after which the volatiles were removed under vacuum. Then the ligand was extracted from the salts with dichloromethane (10 mL). A solution of HF.collidine (91 mg, 1.17 mmol) in dichloromethane (5 mL) was added to a solution of the chloro-diphosphine-silane in dichloromethane (10 mL) at room temperature, the mixture was allowed to stir for 30 minutes. Then, the solution was pumped to dryness, and the residue was extracted with *n*-pentane (3 x 5 mL). Filtrate was concentrated to 5 mL and stored at -30°C overnight. **3** was isolated as a white powder (173 mg, 33% yield).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 202.5 MHz, 298 K): δ = 2.8 (d, $^4J_{\text{P-F}}$ = 52 Hz).

^{29}Si NMR (CDCl_3 , 99.4 MHz, 298 K): δ = 6.0 (d, $^1J_{\text{Si-F}}$ = 279.7 Hz).

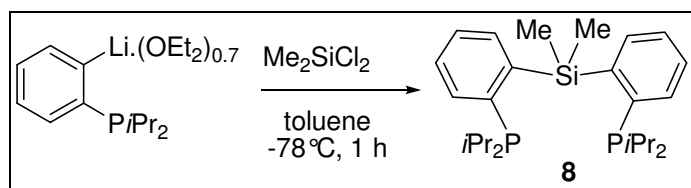
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 282.2 MHz, 298 K): δ = -151 (d, $^4J_{\text{F-P}}$ = 52 Hz).

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K): δ = 7.89 (m, 2H ; H_{arom}), 7.46 (m, 2H ; H_{arom}), 7.34 (m, 4H ; H_{arom}), 2.00 (sept d, $^2J_{\text{H-P}}$ = 1.3 Hz, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.9 Hz, 2H ; CHCH_3), 1.88 (sept d, $^2J_{\text{H-P}}$ = 3.2 Hz, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.0 Hz, 2H ; CHCH_3), 1.06 (dd, $^3J_{\text{H-P}}$ = 14.0 Hz, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.9 Hz, 6H ; CHCH_3), 1.03 (dt, $^3J_{\text{H-F}}$ = 8.1 Hz, $^5J_{\text{H-P}}$ = 2.5 Hz, 3H ; SiCH_3), 0.98 (dd, $^3J_{\text{H-P}}$ = 13.6 Hz, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.9 Hz, 6H ; CHCH_3), 0.70 (dd, $^3J_{\text{H-P}}$ = 14.8 Hz, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.3 Hz, 6H ; CHCH_3), 0.69 (dd, $^3J_{\text{H-P}}$ = 14.5 Hz, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.3 Hz, 6H ; CHCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz, 301 K): δ = 145.9 (dd, $^2J_{\text{C-F}}$ = 13.9 Hz, $^3J_{\text{C-P}}$ = 44.5 Hz; C_1), 143.9 (d, $^1J_{\text{C-P}}$ = 18.0 Hz; C_2), 137.1 (m ; C_{arom}), 131.6 (d, $^3J_{\text{C-P}}$ = 2.1 Hz; C_{arom}), 129.1 (s; C_{arom}), 127.6 (s; C_{arom}), 25.5 (d, $^1J_{\text{C-P}}$ = 14.0 Hz; CHCH_3), 25.0 (d, $^1J_{\text{C-P}}$ = 13.0 Hz; CHCH_3), 20.4 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ = 13.1 Hz; CHCH_3), 20.2 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ = 18.3 Hz; CHCH_3), 20.2 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ = 12.3 Hz; CHCH_3), 19.8 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ = 16.6 Hz; CHCH_3), 4.0 (td, $^2J_{\text{C-F}}$ = 16.3 Hz, $^4J_{\text{C-P}}$ = 11.2 Hz; SiCH_3).

HRMS (ESI+) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+ = \text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{FSi}$: 449.2347, found: 449.2359.

Synthesis of ligand DPSiMe₂



A solution of Me_2SiCl_2 (115 μL , 0.94 mmol) in toluene (5 mL) was added dropwise to a solution of the *o*-lithiated diisopropylphenylphosphine (475 mg, 1.88 mmol) in toluene (5 mL) at -78°C . The solution was allowed to warm slowly to room temperature overnight, after which the volatiles were removed under vacuum, and the ligand **7** was extracted from the salts with dichloromethane (10 mL). Then, the solution was pumped to dryness, and the residue was crystallized in *n*-pentane (5 mL). **8** was isolated as a white powder (177.7 mg, 42% yield).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 202.5 MHz, 301 K): $\delta = 1.3$ (s).

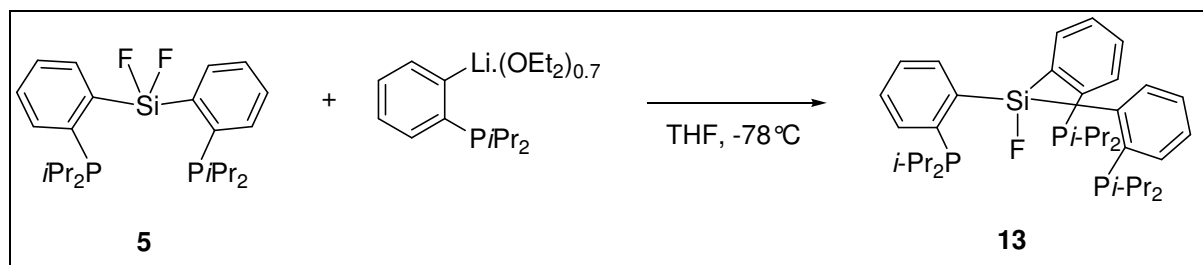
^{29}Si NMR (C_6D_6 , 99.4 MHz, 301 K): $\delta = -7.0$ (s).

^1H NMR (C_6D_6 , 500 MHz, 301 K): $\delta = 7.96$ (m, 2H ; H_{arom}), 7.49 (m, 2H ; H_{arom}), 7.28 (m, 4H ; H_{arom}), 1.93 (sept d, $^2J_{\text{H-P}} = 4.3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 4H ; CHCH_3), 1.20 (t, $^5J_{\text{H-P}} = 1.6$ Hz, 6H ; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.17 (dd, $^3J_{\text{H-P}} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 12H ; CHCH_3), 0.92 (dd, $^3J_{\text{H-P}} = 12.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 12H ; CHCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 125.8 MHz, 301 K): $\delta = 148.9$ (dd, $^1J_{\text{C-P}} = 43.9$ Hz, $^4J_{\text{C-P}} = 1.7$ Hz; C_1), 144.9 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 17.8$ Hz; C_2), 137.1 (dd, $^2J_{\text{C-P}} = 15.1$ Hz, $^6J_{\text{C-P}} = 3.4$ Hz; C_{arom}), 132.0 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 2.2$ Hz; C_{arom}), 128.3 (s; C_{arom}), 128.0 (signal overlapped by the C_6D_6 signals), 25.9 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 14.8$ Hz; CHCH_3), 21.0 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 14.1$ Hz; CHCH_3), 20.2 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 17.7$ Hz; CHCH_3), 5.3 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 12.5$ Hz; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

HRMS (ESI+) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+ = \text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{P}_2\text{Si}^+$: 445.2609, found: 445.2613.

Synthesis of ligand TPSiF



n-BuLi (1.6 M in hexanes, 2.1 mL, 3.36 mmol) was added at -40°C to a solution of 1-bromo-2-diisopropylphosphinobenzene (0.73 mL, 3.36 mmol) in diethyl ether (2 mL). A white precipitate appeared after 5 min. After 30 min, the supernatant was removed by filtration. The residue was dissolved in THF (10 mL) and was added slowly at -78°C to a solution of **1** (760 mg, 1.68 mmol) in THF (5 mL). The solution was allowed to warm slowly to room temperature overnight, and then pumped to dryness. The residue was washed with ether (3 x 5 mL), **13** was extracted from the salts with toluene (15 mL). The ligand **13** was isolated as white powder (351 mg, 33% yield). HRMS (ESI+) calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{P}_3\text{FSi}$: 627.3270, found: 627.3271.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 202.5 MHz, 298 K) δ = 3.66 (d, $^4J_{\text{P-F}}$ = 87.3 Hz).

^{29}Si NMR (CDCl_3 , 99.4 MHz, 298 K) δ = -44.44 (d, $^1J_{\text{Si-F}}$ = 292.9 Hz).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 376.3 MHz, 213 K) δ = -129.8 (q, $^4J_{\text{F-P}}$ = 87.3 Hz), -143.1 (AXX', N = 75.8 Hz).

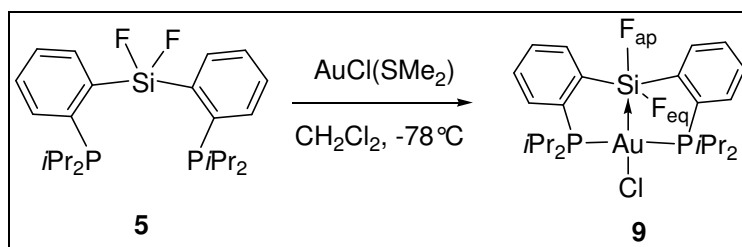
^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K) δ = 7.55 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.4 Hz ; H_3), 7.37 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.4 Hz ; H_6), 7.36 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.4 Hz ; H_4), 7.15 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.3 Hz ; H_5), 2.00 (m, 6H, CHCH_3), 1.03 (dd, 18H, $^3J_{\text{H-P}}$ = 13.3 Hz, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.9 Hz ; CHCH_3), 0.83 (dd, 18H, $^3J_{\text{H-P}}$ = 12.5 Hz ; $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.1 Hz, CHCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz, 298 K) δ = 145.1 (dd, $^2J_{\text{C-P}}$ = 20.6 Hz, $^3J_{\text{C-F}}$ = 3.0 Hz ; C_2), 145.0 (m ; C_1), 138.1 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ = 14.5 Hz ; C_3), 131.7 d, $^3J_{\text{C-P}}$ = 2.2 Hz ; C_6), 128.9 (s ; C_5), 127.2 (s ; C_4), 25.2 (m ; CHCH_3), 20.7 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ = 13.4 Hz ; CHCH_3), 19.9 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ = 17.2 Hz ; CHCH_3).

HRMS (ESI+) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+ = \text{C}_{36}\text{H}_{55}\text{P}_3\text{FSi}$: 627.3271, found: 627.3270.

Elem. Analysis: Calculated for $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{P}_2\text{FSi}$: C 68.98%, H 8.68%. Found C 69.03%, H 8.57%.

Synthesis of complex $\text{DPSiF}_2(\text{AuCl})$



A solution of **5** (150 mg, 0.33 mmol) in dichloromethane (4 mL) was added to a suspension of $\text{AuCl(SMe}_2\text{)}$ (100 mg, 0.34 mmol) of dichloromethane (2 mL) at -78°C . After warming to room temperature, the solution was pumped to dryness and the complex **5** was isolated as a white powder (201 mg, 88%). Colorless crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from dichloromethane/ether solution at -30°C .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 202.5 MHz, 278 K) $\delta = 63.2$ (d, $^4J_{\text{P-F}} = 16.5$ Hz).

^{29}Si NMR (CDCl_3 , 99.4 MHz, 278 K) $\delta = -37.3$ (ps t, $^1J_{\text{Si-F}} = 281$ Hz).

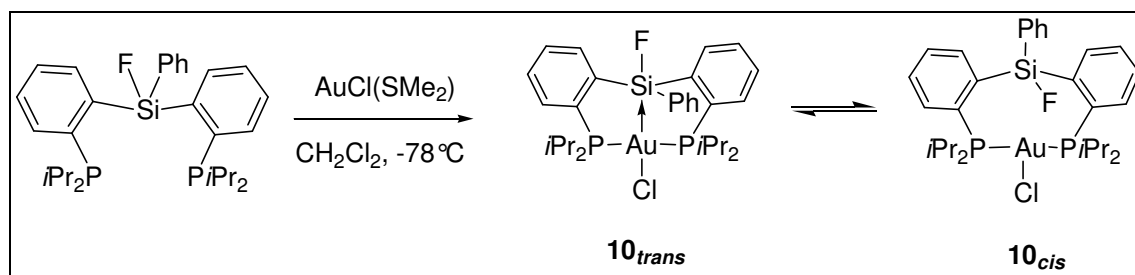
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR C_2D_2 , 376.3 MHz, 213 K) $\delta = -108.06$ (td, $^3J_{\text{P-F}} = 14.7$ Hz, $^2J_{\text{F-F}} = 26$ Hz ; F_{cis}), -125.4 (d, $^2J_{\text{F-F}} = 26$ Hz ; F_{trans}).

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 278 K) $\delta = 8.29$ (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz ; H_3), 7.57 (m, 6H, H_6 , H_5 , H_4), 2.99 (m, 2H ; CHCH_3), 2.90 (m, 2H ; CHCH_3), 1.60 (m, 6H ; CHCH_3), 1.26 (m, 12H ; CHCH_3), 0.97 (m, 6H ; CHCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz, 278 K) $\delta = 142.1$ (m ; C_1), 137.9 (AA'X, $N = 12.2$ Hz ; C_3), 136.5 (t, $^3J_{\text{C-P}} = 20.4$ Hz, $^3J_{\text{C-F}} = 1.4$ Hz ; C_2), 132.4 (s ; C_4, C_5 ou C_6), 130.6 (s ; C_4, C_5 ou C_6), 130.5 (s ; C_4, C_5 ou C_6), 26.6 (AA'X, $N = 14.1$ Hz ; CHCH_3), 25.3 (AA'X, $N = 14.7$ Hz ; CHCH_3), 19.9 (s ; CHCH_3), 18.9 (s ; CHCH_3), 18.9 (s ; CHCH_3), 17.5 (s ; CHCH_3).

HRMS (ESI+) calcd for $[\text{M-Cl}]^+ = \text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{F}_2\text{SiAu}^+$: 649.1682, found: 649.1695.

Synthesis of complex DPSiPhF(AuCl)



A solution of **6** (79 mg, 0.15 mmol) in dichloromethane (1 mL) was added to a suspension of $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ (44 mg, 0.15 mmol) of dichloromethane (1 mL) at -78°C . After warming to room temperature, the solution was pumped to dryness and the complex **4** was isolated as a white powder (98 mg, 88%). Two isomers are observed in NMR, the **4_{cis}** and the **4_{trans}** with fluorine atom in trans position vs Au, and with fluorine atom in cis position vs Au respectively. Colorless crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from dichloromethane/pentane solution at room temperature.

10_{cis}:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 202.5 MHz, 263 K) $\delta = 57.1$ (s).

^{29}Si NMR (CDCl_3 , 99.4 MHz, 263 K) $\delta = -21.4$ (d, $^1J_{\text{Si-F}} = 259$ Hz).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 376.3 MHz, 213 K) $\delta = -135.8$ (s).

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 263 K) $\delta = 8.26$ (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz ; H_6), 7.80 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz ; $\text{H}_o \text{ Ph}$), 7.59 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz ; H_3), 7.52 (m, 4H, H_4 et H_5), 7.35 (m, 3H, H_m et $\text{H}_p \text{ Ph}$), 2.70 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz ; CHCH_3), 2.61 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz ; CHCH_3), 1.42 (d, 6H, $^3J_{\text{H-P}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, CHCH_3); 1.13 (d, 6H, $^3J_{\text{H-P}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz ; CHCH_3), 0.93 (t, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$ Hz ; CHCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz, 263 K) $\delta = 144.1$ (dt, $^2J_{\text{C-F}} = 19.5$ Hz, $^2J_{\text{C-P}} = 15$ Hz ; C_1), 137.4 (dd, $^3J_{\text{C-P}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{C-F}} = 10.3$ Hz ; C_6), 136.9 (t, $^1J_{\text{C-P}} = 19.5$ Hz ; C_2), 135.5 (s ; $\text{C}_m \text{ Ph}$), 135.1 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 23.3$ Hz ; $\text{C}_{\text{Si}} \text{ Ph}$), 133.2 (s ; $\text{C}_o \text{ Ph}$), 131.1 (s ; C_3), 130.2 (s ; C_5), 129.6 (s ; C_4), 128.1 (s ; $\text{C}_p \text{ Ph}$), 28.4 (t, $^1J_{\text{C-P}} = 14.0$ Hz ; CHCH_3), 25.4 (t, $^1J_{\text{C-P}} = 12.9$ Hz ; CHCH_3), 19.4 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 2.4$ Hz ; CHCH_3), 18.3 (s ; CHCH_3), 16.4 (s ; CHCH_3).

10_{trans}:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 202.5 MHz, 263 K) $\delta = 59.6$ (d, $^4J_{\text{P-F}} = 22.5$ Hz).

^{29}Si NMR (CDCl_3 , 99.4 MHz, 263 K) $\delta = -3.9$ (d, $^1J_{\text{Si-F}} = 318$ Hz).

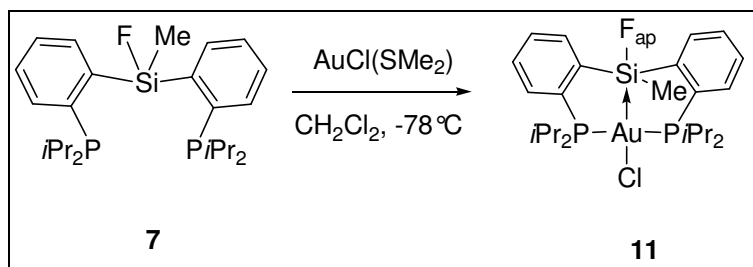
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 376.3 MHz, 213 K) $\delta = -114.9$ (d, $^4J_{\text{F-P}} = 20$ Hz).

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 263 K) δ = 7.97 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz ; H_3), 7.80 (m, 2H, H_6), 7.52 (m, 3H, H_o *Ph* et H_5), 7.46 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz ; H_4), 7.33 (m, 4H, H_m et H_p *Ph*), 3.00 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz ; CHCH_3), 2.77 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz ; CHCH_3), 1.58 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-P}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz ; CHCH_3), 1.27 (dd, 12H, $^3J_{\text{H-P}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz ; CHCH_3), 1.00 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-P}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz ; CHCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz, 263 K) δ = 141.3 (dd, $^2J_{\text{C-F}} = 9.1$ Hz, $^2J_{\text{C-P}} = 12.9$ Hz ; C_1), 138.2 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 7.6$ Hz ; C_3), 137.7 (t, $^1J_{\text{C-P}} = 18.1$ Hz ; C_2), 137.7 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 14.6$ Hz ; C_{Si} *Ph*), 132.6 (s ; C_6), 130.0 (s ; C_o *Ph*), 129.6 (s ; C_5), 128.8 (s ; C_4), 127.8 (s ; C_p et C_m *Ph*), 27.0 (t, $^1J_{\text{C-P}} = 13.3$ Hz ; CHCH_3), 24.8 (t, $^1J_{\text{C-P}} = 14.1$ Hz ; CHCH_3), 20.0 (s ; CHCH_3), 18.9 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 4.2$ Hz ; CHCH_3), 18.7 (s ; CHCH_3), 17.8 (s ; CHCH_3).

HRMS (ESI+) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{P}_2\text{FSiAuCl}$: 707.2102, found: 707.2113.

Synthesis of complex DPSiMeF(AuCl)



A solution of **7** (100 mg, 0.22 mmol) in dichloromethane (4 mL) was added to a suspension of AuCl(SMe₂) (64 mg, 0.22 mmol) in dichloromethane (2 mL) at -78°C . After warming to room temperature, the solution was pumped to dryness and the complex **3** was isolated as a white powder (131 mg, 87%). Colorless crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from THF/pentane solution at -30°C .

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 202.5 MHz, 298 K): δ = 60.1 (s).

²⁹Si NMR (CDCl₃, 99.4 MHz, 298 K): δ = -10.2 (s, $^1J_{\text{Si-F}}$ = 267 Hz).

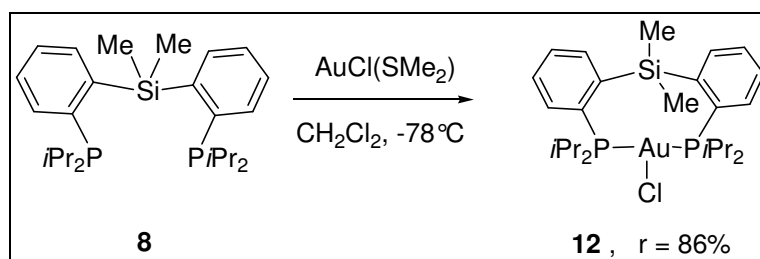
¹⁹F{¹H} NMR (CDCl₃, 376.3 MHz, 213 K): δ = -141.5 (s).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K): δ = 8.25 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.1 Hz, 2H ; H_{arom}), 7.51 (m, 4H ; H_{arom}), 7.43 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.0 Hz; H_{arom}), 2.89 (m, 2H ; CHCH₃), 2.80 (m, 2H ; CHCH₃), 1.51 (m, 6H ; CHCH₃), 1.45 (d, $^3J_{\text{H-F}}$ = 11.4 Hz, 3H ; SiCH₃), 1.41 (dd, $^3J_{\text{H-P}}$ = 7.8 Hz, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.5 Hz, 6H ; CHCH₃), 1.41 (m, 6H ; CHCH₃), 1.32 (m, 6H ; CHCH₃), 0.88 (m, 6H ; CHCH₃).

¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 125.8 MHz, 298 K): δ = 146.9 (dd, $^2J_{\text{C-F}}$ = 15.6 Hz, $^2J_{\text{C-P}}$ = 6.4 Hz; SiC_{ipso}), 136.8 (q, $^4J_{\text{C-F}}$ = 10.5 Hz, $^2J_{\text{C-P}}$ = 8.6 Hz; C_{arom}), 136.2 (t, $^3J_{\text{C-P}}$ = 20.5 Hz; PC_{ipso}), 131.6 (s; C_{arom}), 130.2 (s; C_{arom}), 129.2 (s; C_{arom}), 28.1 (AA'X, N = 13.5 Hz; CHCH₃), 25.5 (AA'X, N = 13.8 Hz; CHCH₃), 19.8 (s; CHCH₃), 19.4 (s; CHCH₃), 18.7 (s; CHCH₃), 18.4 (s; CHCH₃), 9.9 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 24.2 Hz; SiCH₃).

HRMS (ESI+) calcd for [M-Cl]⁺ = C₂₅H₃₉P₂FSiAu⁺: 645.1924, found: 645.1946.

Synthesis of complex $\text{DPSiMe}_2(\text{AuCl})$



A solution of **8** (120 mg, 0.27 mmol) in dichloromethane (1 mL) was added to a suspension of $\text{AuCl(SMe}_2\text{)}$ (79.2 mg, 0.27 mmol) of dichloromethane (1 mL) at -78°C . After warming to room temperature, the solution was pumped to dryness and the complex **8** was isolated as a white powder (157.8 mg, 86%). Colorless crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from dichloromethane/pentane solution at room temperature.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 121.4 MHz, 298 K) $\delta = 53.98$ (s).

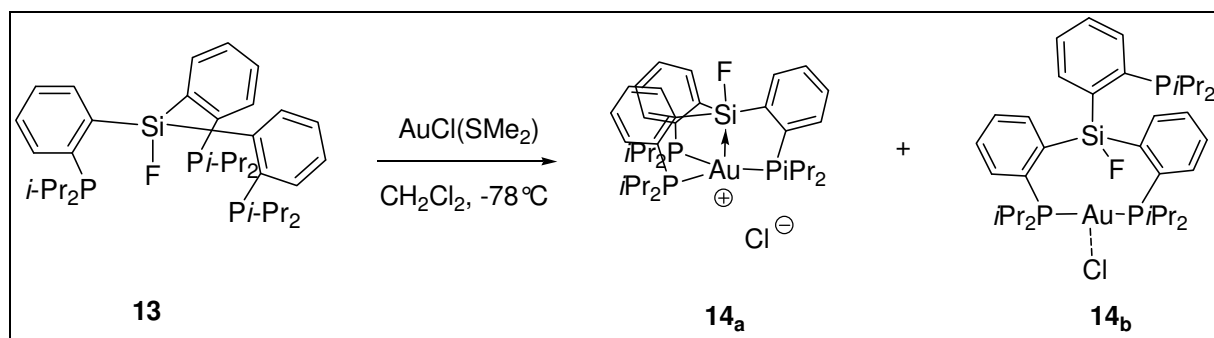
^{29}Si NMR (CDCl_3 , 59.6 MHz, 298 K) $\delta = -12.4$ (s).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K) $\delta = 7.79$ (m, 2H, H_3 or H_6), 7.05 (m, 6H, H_4 , H_5 and H_6 or H_3), 2.41 (sept d, 4H, $^2J_{\text{H-P}} = 3.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6;9$ Hz ; CHCH_3), 1.30 (dd, 12H, $^3J_{\text{H-P}} = 15.2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz ; CHCH_3), 1.02 (dd, 12H, $^3J_{\text{H-P}} = 15.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz ; CHCH_3), 0.98 (s ; 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75.4 MHz, 298 K) $\delta = 147.7$ (AA'X, $N = 15.1$ Hz ; C_1 or C_2), 139.1 (AA'X, $N = 18.0$ Hz ; C_1 or C_2), 137.3 (AA'X, $N = 7.9$ Hz ; C_3 or C_6), 131.7 ; 129.0 ; 128.2 (s ; C_4 , C_5 and C_3 or C_6), 27.7 (AA'X, $N = 12.5$ Hz ; CHCH_3), 19.5 (AA'X, $N = 2.6$ Hz ; CHCH_3), 18.8 (AA'X, $N = 2.8$ Hz ; CHCH_3), 8.6 (AA'X, $N = 2.3$ Hz ; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

HRMS (ESI+) calcd for $[\text{M-Cl}]^+ = \text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{SiAu}^+$: 641.2197, found: 641.2222.

Synthesis of complex TPSiF(AuCl)



A solution of **13** (80 mg, 0.13 mmol) in dichloromethane (2 mL) was added to a suspension of AuCl(SMe₂) (37 mg, 0.13 mmol) in dichloromethane (1 mL) at -78°C . After warming to room temperature, a precipitate appeared. The solution was pumped to dryness and the complex **10** was isolated as a light yellow powder (100 mg, 89%). Light yellow crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from MeOD/pentane solution at -30°C . **HRMS (ESI+)** calcd for C₃₆H₅₄P₃FSiAuCl: 823.2857, found: 823.2861.

Elem. Analysis: Calculated for C₃₆H₅₄P₂FSi : C 51.85%, H 6.92%. Found C 46.95%, H 6.64%.

14_a

³¹P{¹H} NMR (CD₃OD, 202.5 MHz, 278 K) δ = 60.9 (s).

²⁹Si NMR (CD₃OD, 99.4 MHz, 298 K) δ = -27.7 (d, ¹J_{Si-F} = 266.4 Hz).

¹⁹F{¹H} NMR (CD₃OD, 376.3 MHz, 273 K) δ = -131.4 (s).

¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz, 278 K) δ = 8.21 (d, 3H, ³J_{H-H} = 7.8 Hz ; H₆), 7.71 (m, H₃), 7.65 (t, 3H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz ; H₄), 7.56 (t, 3H, ³J_{H-H} = 7.7 Hz ; H₅), 3.42 (m, 3H, CHCH₃), 2.17 (sept, 3H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz ; CHCH₃), 1.35 (m, 9H, CHCH₃), 1.31 (m, 9H, CHCH₃), 1.08 (m, 9H, CHCH₃), 0.06 (m, 9H, CHCH₃).

¹³C{¹H} NMR (CD₃OD, 125.8 MHz, 278 K) δ = 145.5 (m ; C₁), 139.0 (m ; C₆), 136.4 (m ; C₂), 132.4 (s ; C₄, C₅ ou C₆), 130.6 (s ; C₄, C₅ ou C₆), 130.5 (s ; C₄, C₅ ou C₆), 26.6 (AA'X, N = 12.0 Hz ; CHCH₃), 25.3 (AA'X, N = 11.4 Hz ; CHCH₃), 19.9 (s ; CHCH₃), 18.9 (m ; CHCH₃), 18.9 (s ; CHCH₃), 17.5 (s ; CHCH₃).

14_b

³¹P{¹H} NMR (CD₃OD, 202.5 MHz, 278 K) δ = 71.3 (d, 2P, ⁴J_{P-F} = 10.6 Hz), 1.0 (d, 1P, ⁴J_{P-F} = 71.4 Hz),

²⁹Si NMR (CD₃OD, 99.4 MHz, 298 K) no signal observed ;

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3OD , 376.3 MHz, 273 K) $\delta = -117.4$ (td, $^3J_{\text{F-P}} = 66.4$ Hz, $^3J_{\text{F-P}} = 12$ Hz)

^1H NMR (CD_3OD , 500 MHz, 278 K) $\delta = 8.01$ (s br, 3H, H_{arom}), 7.83 (s br, 6H, H_{arom}), 7.36 (s br, 3H, H_{arom}), 3.10 (s br, 3H, CHCH_3), 1.99 (s br, 3H, CHCH_3), 1.47 (s br, 3H, CHCH_3), 1.15 (s br, 3H, CHCH_3), 1.01 (s br, 3H, CHCH_3), 0.67 (s br, 3H, CHCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3OD , 125.8 MHz, 278 K) $\delta = 154.2$ (s br, C_{arom}), 138.0 (s br, C_{arom}), 133.4 (s br, C_{arom}), 129.8 (s br, C_{arom}), 128.1 (s br, C_{arom}), 28.7 (s br, CHCH_3), 26.2 (s br, CHCH_3), 23.6 (s br, CHCH_3), 22.0 (s br, CHCH_3), 19.6 (s br, CHCH_3), 17.2 (s br, CHCH_3).

EXSY experiments

For a system involving chemical exchange between two sites it has been shown that the peak amplitude in 2D-EXSY spectra is related to the exchange rate constant k' , the relaxation rate and the mixing time τ_m by expression (1) :

$$A = \exp(-R\tau_m) \quad (1)$$

where A and R are given by the matrices (2) and (3).

$$A = \begin{pmatrix} I_{11}/M_1 & I_{12}/M_2 \\ I_{21}/M_1 & I_{22}/M_2 \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$R = \begin{pmatrix} -R_1 - k'_1 & k'_{-1} \\ k'_1 & -R_2 - k'_{-1} \end{pmatrix} \quad (3)$$

In A the quantities I_{11} , I_{12} are two-dimensional peak amplitudes measured in an experiment with mixing and normalized, and M_1 , M_2 are the equilibrium magnetization values obtained from integration of the one dimensional spectra and also normalized. The quantity R contains the kinetic parameters to be determined, namely chemical exchange and longitudinal relaxation rates. It can be obtained directly by first diagonalizing A and then calculating the eigenvector matrix X and its inverse X^{-1} so that $XD X^{-1} = A$ where D is the diagonal eigenvalue matrix. The solution to the equation (1) is given by (4) where $\ln D = \text{diag}(\ln \lambda_i)$. Thus R can be directly calculated from A.

$$R = -\frac{\ln A}{\tau_m} = \frac{X(\ln D)X^{-1}}{\tau_m} \quad (4)$$

2D $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ EXSY spectra were recorded in CDCl_3 at 277 K for complex **4** and 2D ^{19}F EXSY spectra were recorded in CDCl_3 at 223, 243, 273, 283 and 303K for complex **5**, with a phase sensitive pulse sequence from the Bruker pulse library NOESYTP. The EXSY measurements were repeated with a series of mixing times $\tau_m = 20 \mu\text{s}$ and 0.3 s at 277 K for **4**, and $\tau_m = 10 \mu\text{s}$, 0.3 s and 0.5 s at 223, 243, 273, 283 and 303 K for complex **5**. The diagonal and cross-peak volumes were integrated using Bruker “2D WINNMR” software. Site-to-site rate constants were determined using the “EXSY CALC” software from Mestrelab Research. Activation barriers were then calculated using the Eyring equation.

Computational detail

Calculations were carried out on the actual complexes **3**, **4** and **10** at two different levels of theory, the other compound was treated with method 1. First, we used method 1 (Gaussian, core potentials on all heavy atoms), that was shown previously to describe very well transition metal complexes of group 13 Lewis acidsⁱ Second, all-electron calculations were carried out using the ADF program (method 2). The two methods lead to very similar results, and allow a precise and reliable analysis of the bonding situation in complexes **3**, **4** and **10**.

Method 1: Au, P, Sn and Cl were treated with a Stuttgart-Dresden pseudopotential in combination with their adapted basis set.^{ii,iii,iv} In all cases, the basis set has been augmented by a set of polarization function (f for Au, d for P, Sn and Cl).^v C, H, Si and F atoms have been described with a 6-31G(d,p) double- ζ basis set.^{vi} Calculations were carried out at the DFT level of theory using the hybrid functional B3PW91.^{vii,viii} Geometry optimizations were carried out without any symmetry restrictions, the nature of the *extrema* was verified with analytical frequency calculations. All these computations have been performed with the Gaussian 03^{ix} suite of programs. Electronic structure of the different complexes was studied using Natural

-
- ⁱ a) S. Bontemps, H. Gornitzka, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1641–1644; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1611–1614; b) S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12056–12057; c) S. Bontemps, G. Bouhadir, P. W. Dyer, K. Miqueu, D. Bourissou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5149–5151; d) M. Sircoglou, S. Bontemps, M. Mercy, N. Saffon, M. Takahashi, G. Bouhadir, L. Maron, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8737–8740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8583–8586 e) S. Bontemps, M. Sircoglou, G. Bouhadir, H. Puschmann, J. A. K. Howard, P. W. Dyer, K. Miqueu, D. Bourissou, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 731–740. f) S. Bontemps, G. Bouhadir, W. Gu, M. Mercy, C.-H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1503–1506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1481–1484. g) M. Sircoglou, M. Mercy, N. Saffon, Y. Coppel, G. Bouhadir, L. Maron, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3506–3509; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3454–3457.
- ⁱⁱ B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569
- ⁱⁱⁱ D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- ^{iv} A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441.
- ^v A. W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111–114.
- ^{vi} P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.
- ^{vii} A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- ^{viii} K. Burke, J. P. Perdew, W. Yang, *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Eds.: J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das, 1998.
- ^{ix} M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratman, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 03; C.02 ed. Pittsburgh PA, **2006**.
-

Bond Orbital (NBO) analysis (NBO-3.1 program),^{x,xi} second-order perturbation theory being particularly adapted to the description of metal→Lewis acid interactions. The electron density of the optimized structures of complexes were subjected to an Atoms-In Molecules analysis^{xii} using AIM2000.^{xiii}

Method 2: For **3**, **4** and **10**, density functional theory (DFT) calculations were carried out using ADF 2008.01.^{xiv,xv,xvi} All calculations were carried out using the BP86 functional.^{xvii,xviii} with a TZP basis set (core double zeta, valence triple zeta, polarized basis set) for all atoms.^{xix} All calculations were performed using the Zero Order Regular Approximation (ZORA).^{xx,xxi,xxii,xxiii,xxiv} The topology of the electron density of the ADF optimized structures was subjected to an Atoms-In Molecules analysis using the Dgrid program (version 4.4).^{xxv} Visualization of the geometry (including bond paths and bond critical points) as well as of the electron density map in the plane containing the Au, E and X atoms (E = Si for **10**, E = Sn for **3** and **4**; X = F for **3** and **10**, X = Cl for **4**) was carried with Material Studio (version 4.4)

^x NBO version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold.

^{xi} A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899-926.

^{xii} R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* Ed., **1994**.

^{xiii} F. B. Konig, J. Schonbohm, D. Bayles, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 545-559.

^{xiv} G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931-967.

^{xv} C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theo. Chem. Acc.* **1998**, 99, 391-403.

^{xvi} ADF2008.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>

^{xvii} A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3100.

^{xviii} J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33, 8822 (1986), J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406-7406.

^{xix} E. van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 1142-1156.

^{xx} E. van Lenthe, A. E. Ehlers, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 8943-8944.

^{xxi} E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597-4610.

^{xxii} E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 9783-9792.

^{xxiii} E. van Lenthe, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1994**, 105, 6505-6516.

^{xxiv} E. van Lenthe, R. van Leeuwen, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 57, 281-293.

^{xxv} Kohout, M. DGrid, Dgrid, 4.4; Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, Dresden, **2009**.

Chapitre II :

Coordination et activation de disilanes avec les métaux du groupe 11

A. Introduction

L'activation de liaisons σ inertes et apolaires (autant H–H que les liaisons E–H, avec E = C, Si...) par les métaux de transition est une des découvertes les plus significatives dans le domaine de la chimie organométallique. En effet, les progrès spectaculaires accomplis au cours de la dernière décennie en catalyse par les métaux de transition ont révolutionné la chimie de synthèse. La connaissance approfondie de la structure, des propriétés et de la réactivité des complexes de métaux de transition a joué un rôle central dans le développement de catalyseurs toujours plus actifs et sélectifs, et dans la découverte de transformations chimiques fondamentalement nouvelles. Celles mettant en jeu l'activation de liaison σ ont été développées avec tous les métaux de transition sauf ceux du groupe 11. Ces derniers, de part leurs caractéristiques particulières, ont ouvert de nouvelles perspectives en catalyse, et depuis quelques années, les complexes de cuivre, d'argent et d'or se sont révélés être de puissants catalyseurs pour une large gamme de réactions de couplage.¹ Cependant, la coordination et l'activation de liaison σ , qui ont été largement établies pour les métaux de transition de la droite du tableau périodique, n'ont été que très rarement mises en évidence avec les métaux du groupe 11, plus particulièrement pour les liaisons σ inertes et apolaires.

Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier la coordination de liaisons σ -SiSi supportées par des phosphines sur les métaux du groupe 11.

En débutant cette étude, nous pouvions envisager trois comportements possibles de la liaison σ -SiSi vis-à-vis des centres métalliques lors de la coordination des ligands (Schéma 1) :

(i) La simple coordination des phosphines, sans aucune interaction entre la liaison σ -SiSi et le centre métallique.

(ii) La coordination σ , qui permettrait d'isoler un des rares complexe σ avec une liaison Si–Si et le premier exemple de complexe σ avec un métal du groupe 11.

(iii) L'addition oxydante de la liaison σ -SiSi sur le centre métallique par un processus redox à deux électrons (M(I)/M(III)) qui est très rare avec les métaux du groupe 11

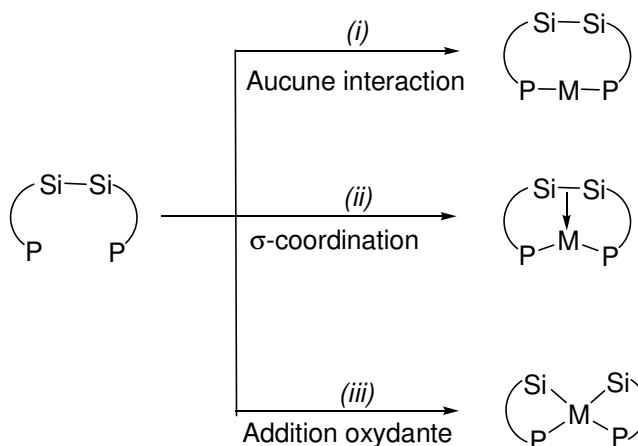


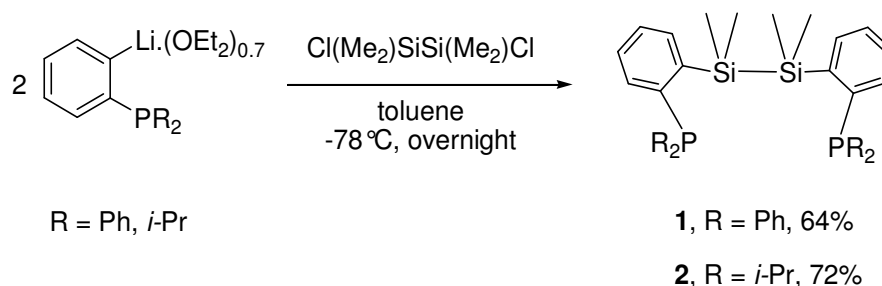
Schéma 1 : Différents comportements envisageables de la liaison σ -SiSi envers les métaux de transition.

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus lors de l'étude de la coordination des ligands diphosphine-disilane sur le cuivre, l'argent et l'or. Le type d'espaceur reliant l'atome de phosphore et la liaison σ -SiSi a été varié afin d'étudier son influence sur la coordination.

B. Liaison σ -SiSi supportée par deux bras phosphorés : coordination sur le cuivre et l'argent

1. Synthèse des ligands

Nous avons utilisé une procédure similaire à celle du chapitre I afin de préparer les ligands diphosphine-disilane **1** et **2** (Schéma 2). Ces ligands sont obtenus par traitement de deux équivalents de (R_2)phénylphosphine *ortho*-lithiée (R = phényles, isopropyles) avec le 1,2-dichlorotétraméthylidisilane. Les ligands sont obtenus après recristallisation avec de bons rendements.

**Schéma 2** : Synthèse des ligands **1** et **2**

En RMN ^{31}P , les signaux obtenus (pour **1** : -9.6 ppm et pour **2** : 1.9 ppm) sont dans la même zone que des phosphines phénylées libres (triphénylphosphine -5 ppm et diisopropylphénylphosphine : 6 ppm).² En RMN ^{29}Si , les signaux sont dans la même zone (pour **1** : -21.1 ppm (AA'X, N = 12 Hz) et pour **2** : -19.6 ppm (AA'X, N = 9.0 Hz)) que celui observé pour l'hexaméthyldiphényldisilane (-21.0 ppm).³ Des cristaux ont été obtenus dans une solution d'éther à température ambiante pour **2** et ont été analysés par diffraction des rayons-X. Un paramètre important à noter est la distance de la liaison Si-Si dans le ligand libre de 2.3582(1) Å. Elle se trouve dans la même gamme que les valeurs connues pour les liaisons Si-Si (2.33 – 2.70 Å) dans les composés de type $\text{R}_3\text{Si-SiR}_3$.⁴⁻⁶

2. Etude de la coordination

a. Etude expérimentale

Les complexes d'argent(I) **3** et **4** ont été obtenus par réaction des ligands **1** et **2** respectivement, avec un mélange stœchiométrique d'AgCl et GaCl₃ dans le dichlorométhane à basse température (Schéma 3). En effet, la coordination des ligands sur le précurseur d'argent (I) neutre AgCl, s'est avérée difficile car le complexe obtenu se décompose très rapidement à température ambiante. En revanche, la préformation du précurseur cationique ($[\text{Ag}]^+[\text{GaCl}_4]^-$) avant la coordination a permis de faciliter l'obtention des complexes **3** et **4**.⁷

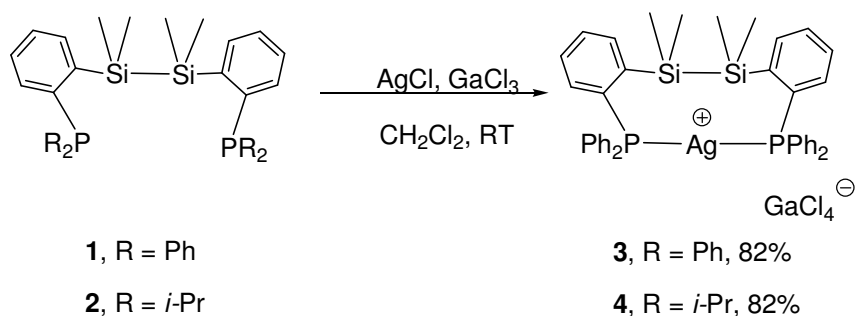


Schéma 3 : Synthèse des complexes **3 et **4****

En RMN ^{31}P , les signaux obtenus sont déblindés en comparaison des signaux des ligands libres ($\delta = 11.2$ ppm pour **3** vs -9.6 ppm pour **1** et $\delta = 36.4$ ppm pour **4** vs 1.9 ppm pour **2**) indiquant une coordination symétrique des deux phosphores. De plus, un doublet de doublet dû aux différents isotopes de l'argent ($J_{\text{P-Ag}} = 572.2$ et 495.8 Hz) est observé. En RMN ^{29}Si , les signaux ne sont que très faiblement blindés par rapport à ceux des ligands libres ($\delta = -21.7$ ppm pour **3** vs -21.1 ppm pour **1** et $\delta = -22.8$ pour **4** vs -19.6 ppm pour **2**), ce qui indique au moins la rétention de la liaison $\sigma\text{-SiSi}$. Quant à la participation ou non de la liaison Si-Si dans la sphère de coordination de l'argent, la réponse est apportée par l'analyse par diffraction des rayons-X des cristaux (Figure 1).

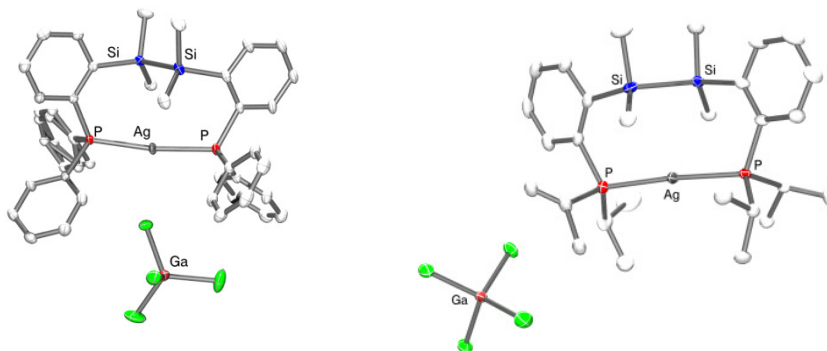


Figure 1 : Structure cristallographique des complexes **3 et **4****

Une structure très similaire est observée pour les deux complexes **3** et **4**. Le centre métallique est coordonné par les deux atomes de phosphore (distances P-Ag = pour **3** : $2.4010(9)$ et $2.4008(9)$ Å et pour **4** : $2.3776(6)$ et $2.3828(6)$ Å). La géométrie autour de l'atome d'argent ne dévie que légèrement d'une géométrie linéaire (angle P-Ag-P pour **3** : $171.91(3)^\circ$ et pour **4** : $175.67(2)^\circ$). Pour le complexe **3**, un contact faible entre un chlore du

GaCl_4^- et l'argent est observé (3.065(3) Å). Les deux atomes de silicium restent loin du centre métallique : les distances AgSi excèdent la somme des rayons covalents (2.56 Å) de plus de 32 % dans **3** (3.4767(1) et 3.3897(1) Å) et de plus de 24 % dans **4** (3.175 et 3.206 Å). De plus, les longueurs de liaison SiSi (2.3634(5) pour **3** et 2.3818(9) pour **4**) sont très similaires à celle du ligand **2**. Tous ces paramètres structuraux indiquent clairement l'absence de coordination σ de la liaison Si–Si sur le centre métallique.

La coordination des ligands **1** et **2** sur le cuivre a été menée *via* une procédure similaire pour donner les complexes **5** et **6** correspondants (Schéma 4). Le complexe **5** s'est avéré instable à la température et se décompose au dessus de -20°C . Les complexes sont obtenus avec de bons rendements après un traitement à -20°C pour **5** et à température ambiante pour **6**.

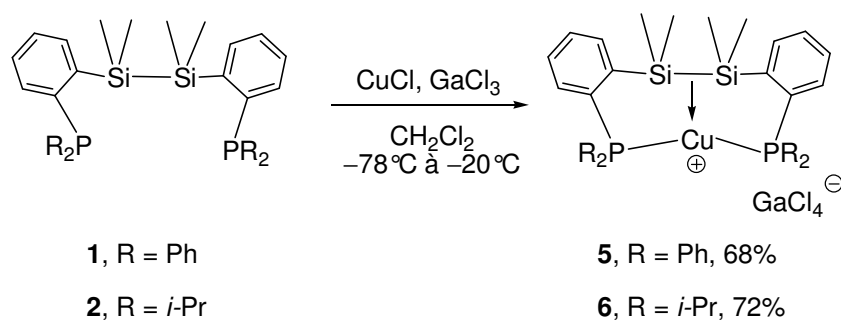


Schéma 4 : Synthèse des complexes **5** et **6**

Comme dans le cas des complexes d'argent, la coordination symétrique des deux atomes de phosphore est indiquée en solution par la présence d'un signal unique en RMN ^{31}P à 5.2 ppm pour **5** et 21.3 ppm pour **6**. Les déplacements chimiques obtenus en RMN ^{29}Si sont légèrement blindés comparativement à ceux observés pour les ligands libres (δ -23.5 ppm pour **5** vs -21.1 ppm pour **1** et δ -25.8 pour **6** vs -19.6 ppm pour **2**), ce qui indique la rétention du fragment disilane.

Des cristaux ont été obtenus à -60°C pour le complexe **5** dans une solution dichlorométhane/pentane, puis analysés par diffraction des rayons-X.

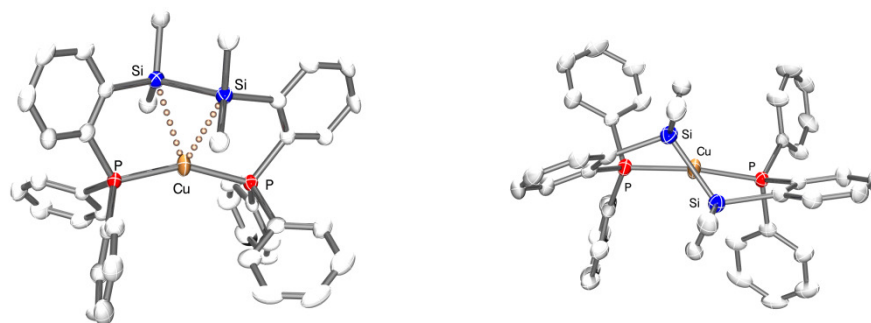


Figure 2 : Structure cristallographique (vue de face et de dessus) du complexe **5**. (GaCl_4^- a été omis pour plus de clarté)

L'analyse montre que le complexe **5** adopte une structure de paire d'ions dissociés à l'état solide. Les deux atomes de silicium sont beaucoup plus proches du centre métallique que dans le complexe d'argent **3**, avec des distances Cu–Si [(2.7196(14) et 2.7212(14) Å] excédant la somme des rayons covalents (2.43 Å)⁸ de seulement 12%. Deux des substituants méthyles des fragments SiMe_2 se trouvent aussi proches du cuivre, avec des contacts Cu–H assez courts de 2.2262(6) et 2.3615(6) Å. Ils sont légèrement plus longs que celui observé dans un complexe σ Cu \cdots C–H (2.140 Å)⁹ décrit récemment (*vide infra*), mais plus courts que pour une interaction de type anagostique (2.454 Å).^{10,11} Une interaction anagostique est une interaction électrostatique entre un atome d'hydrogène et le centre métallique. La force de cette interaction et la distance M–H sont donc plus faibles que pour une interaction agostique. La sphère de coordination est complétée par les deux atomes de phosphores (distances P–Cu = 2.2080(3) et 2.2169(3) Å), dont l'arrangement dévie significativement de la linéarité (P–Cu–P angle = 153.72(5)). Le cuivre pointe vers la liaison σ –SiSi, et globalement, sa géométrie est à mi-chemin entre les formes Y et T. Une autre caractéristique essentielle est l'allongement significatif de la liaison σ –SiSi lors de la coordination (de 2.3582(1) Å dans le ligand libre **2** à 2.4506(9) Å dans **5**) ainsi que son orientation quasi-perpendiculaire par rapport au plan PCuP ($\sim 72^\circ$). Les paramètres géométriques de **5** sont comparables à ceux typiquement associés à la coordination des liaisons σ sur les métaux de transition¹²⁻¹⁴ et sont donc en accord avec une coordination σ du fragment disilane au cuivre.

b. Etude théorique

Une étude théorique a été réalisée par K. Miqueu (Université de Pau et des pays de l'Adour). Le but étant d'acquérir, sur ces deux complexes, une meilleure compréhension de la nature de l'interaction dans le cas du cuivre, et tenter de rationaliser la différence observée avec l'argent. Les calculs DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) ont été menés avec la fonctionnelle hybride B3PW91 avec un pseudo-potentiel agrémenté d'une fonction de polarisation pour Cu, Ag, Ga et les fonctionnelles de base 6-31G (d,p) double ξ pour les autres atomes.

En amont de l'étude expérimentale, les calculs ont été menés sur les complexes cationiques nus sans prendre en compte le contre-anion. Dans les deux cas, deux isomères de coordination sont localisés sur la surface d'énergie potentielle (PES) (Figure 3), le produit d'addition oxydante et le complexe avec une interaction σ -SiSi.

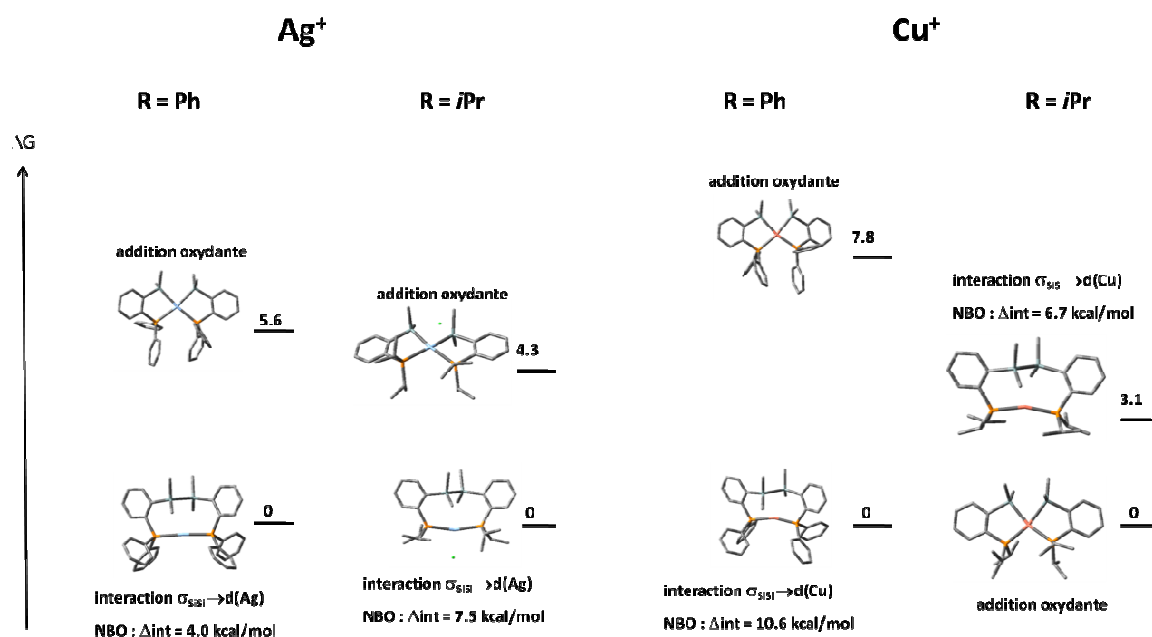


Figure 3 : Stabilité relative des différents complexes (M = Ag⁺, Cu⁺), suivant les substituants sur les phosphores (R = Ph, iPr)

Lors de la coordination sur l'argent, quel que soit le substituant sur les phosphines (R = Ph ou iPr), les isomères les plus stables correspondent à ceux présentant une liaison SiSi non clivée. Une faible interaction σ entre la liaison Si-Si et le centre métallique est détectée en NBO (4 et 7.5 kcal/mol). Le produit d'addition oxydante est un peu plus haut en énergie (~5

kcal/mol). Notons que cette valeur est tout de même dans la gamme proche de l'incertitude due à la méthode de calcul.

La situation pour le cuivre est différente en fonction des substituants sur les phosphines. Quand les substituants sur les atomes de phosphore sont des phényles, l'isomère le plus stable est celui présentant une interaction $\sigma\text{-SiSi} \rightarrow \text{Cu}$ avec une énergie d'interaction entre la liaison $\sigma\text{-SiSi}$ et le centre métallique trouvée par NBO de l'ordre de 11 kcal/mol. Dans le cas où les substituants sur les phosphines sont des isopropyles, les deux isomères localisés peuvent être considérés comme isoénergétiques (3.1 kcal/mol en faveur de l'addition oxydante) étant donné que la différence d'énergie est dans la gamme d'incertitude de la méthode de calcul utilisée. Cependant, on peut remarquer que la tendance est inversée avec ce qui avait été calculé précédemment, et que le processus d'addition oxydante est favorisé par rapport à la coordination σ . Toutefois, seul l'isomère avec une interaction $\sigma\text{-SiSi}$ est observé expérimentalement, malgré des tentatives d'activation thermique de la liaison Si-Si.

Les calculs ont ensuite été menés sur les complexes **3*** et **5*** réels, en prenant en compte le contre-anion GaCl_4^- et le solvant, avec des substituants phényles sur les atomes de phosphore. Les géométries optimisées reproduisent correctement celles déterminées cristallographiquement (Tableau 1).

		3	3*	5	5*
		RX	DFT	RX	DFT
Structure	Si-Si	2.363(2)	2.389	2.450(2)	2.433
	Si-M	3.477(2)	3.485	2.719(2)	2.758
		3.390(2)	3.452	2.721(2)	2.770
	P-M-P	171.91(3)	165.73	153.72(5)	156.92
NBO	$\sigma_{\text{Si-Si}} \rightarrow s(\text{M})$	—	1.8	—	19.1
	$d(\text{M}) \rightarrow \sigma^*_{\text{Si-Si}}$	—	/	—	0.8
ELF	Bassin localisé	—	V(Si,Si)	—	V(Si,Si,Cu)
	Population	—	2.15	—	2.3

Tableau 1 : Sélection des paramètres caractéristiques montrant la présence ou non de l'interaction $\sigma\text{-SiSi}$ et le centre métallique (distances en Å, angles en °, et énergie en kcal/mol)

En accord avec les données géométriques, une interaction de type donneur–accepteur de la liaison σ -SiSi vers le centre métallique pour le complexe de cuivre **5*** a été identifiée par analyse NBO, l'énergie de délocalisation trouvée au second–ordre de perturbation est de 19.1 kcal/mol. Pour le complexe **3***, aucune interaction n'a été trouvée entre la liaison σ -SiSi et l'argent. La coordination de la liaison σ -SiSi au cuivre est largement dominée par la donation de la liaison σ -SiSi au cuivre. Une interaction correspondant à une rétro–donation du cuivre vers la Si–Si σ^* a été également trouvée, mais l'énergie de délocalisation correspondante est négligeable (< 1 kcal/mol). Une autre caractéristique remarquable de la coordination du disilane est la symétrie de l'orbitale moléculaire naturelle localisée (NLMO : Natural Localized Molecular Orbital) centrée sur la liaison σ -SiSi. Elle se trouve significativement distordue vers le métal dans le complexe de cuivre **5***, alors qu'elle reste cylindrique dans le complexe d'argent **3***.

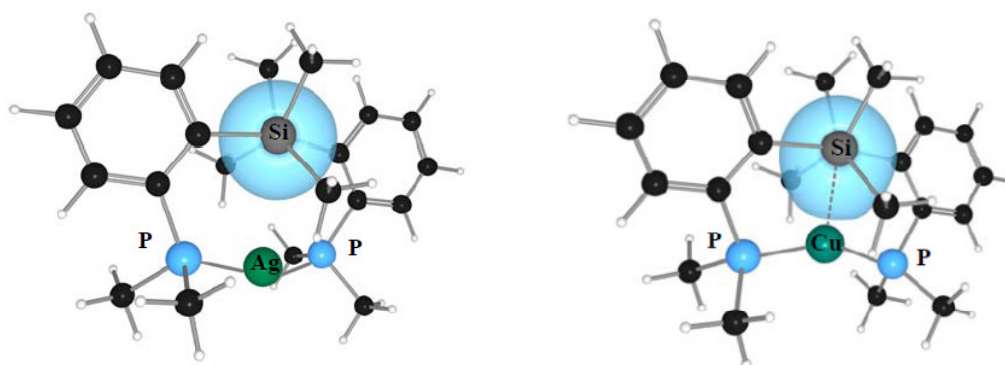


Figure 4 : Image de NLMO pour les complexes **3*** et **5***

En plus des techniques classiquement utilisées dans l'équipe, l'analyse de la fonction de localisation électronique (ELF : Electron Localization Function) a été menée sur les complexes **3*** et **5***.¹⁵ La fonction ELF est basée sur la topologie de la fonction de localisation électronique introduite dans un premier temps par Becke et Edgecombe¹⁶ et réinterprétée par Silvi et Savin.¹⁵ Elle permet de répartir la densité électronique en région de l'espace. Les valeurs obtenues par analyses ELF sont comprises entre 0 et 1. Les valeurs proches de 1 indiquent un électron célibataire ou une paire d'électrons antiparallèles en ce point, alors que les valeurs proches de 0 sont généralement des régions entre les paires électroniques. Comme en analyse AIM, il est possible de diviser la densité électronique de la molécule en bassins groupés autour des attracteurs ELF. D'un point de vue chimique, les bassins sont divisés en

trois catégories : ceux de cœurs, de valences et hydrogénés. Si le bassin ne contient pas de noyau, il est appelé bassin de valence, alors que s'il contient un noyau autre qu'un proton, il est appelé bassin de cœur, et hydrogéné si un proton est à l'intérieur du bassin. Les bassins de valences sont caractérisés par le nombre de bassins de cœur avec lesquels ils sont connectés, ce qui indique également leur ordre synaptique. Un bassin monosynaptique comprend des paires libres, alors que les bassins polysynaptiques comprennent des électrons impliqués dans des liaisons bi- ou polycentriques. La présence de bassins di- ou polysynaptiques est indicatif d'interactions avec partage des électrons (covalentes, datives ou métalliques), alors que son absence signifie une interaction à couche électronique saturée (liaison ionique, van der Waals ou hydrogène). L'ordre synaptique fournit donc des informations précieuses sur la localisation, la taille, la population et la multiplicité des liaisons, et, le plus important, la diminution du caractère de liaison dans les situations où la connectivité de la liaison n'est pas claire.

Sur la coupe en deux dimensions, la densité de couleur correspond à la densité électronique allant de rouge (absence de densité électronique) vers bleu (maximum de densité électronique). Pour le complexe **3***, une zone rouge nettement définie, donc sans densité électronique, est observée entre la liaison Si–Si et le centre métallique, ce qui corrobore l'absence d'interaction entre l'argent et la liaison σ -SiSi. Dans le complexe **5***, la zone entre la liaison Si–Si et le cuivre est moins nettement définie et est orangée, ce qui indique un certain partage de densité électronique entre les deux entités.

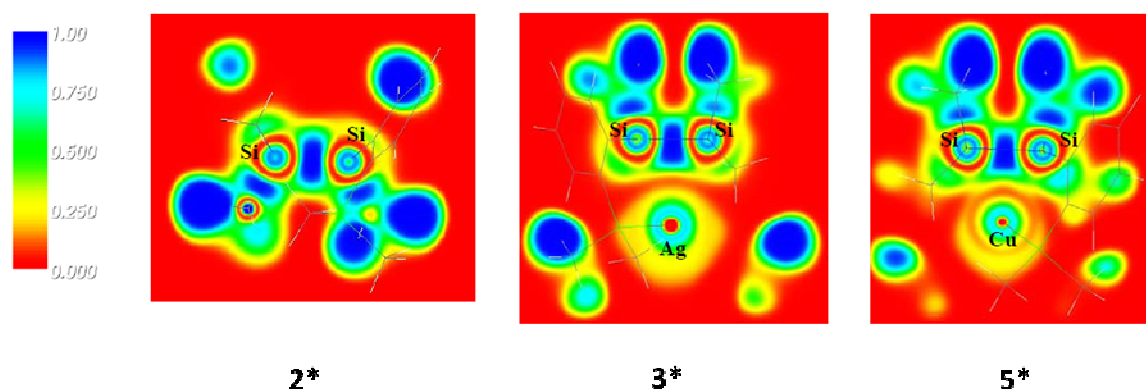


Figure 5 : Représentation en 2D de l'ELF pour **2***, **3*** et **5***

Dans la représentation en trois dimensions on remarque pour le complexe **5*** une délocalisation du bassin entre les deux atomes de silicium vers le cuivre, alors que ceux du

complexe **3*** et du ligand **2*** sont identiques. De plus, la coordination σ du fragment disilane dans le complexe de cuivre **5*** est associée à un bassin ELF trisynaptique (Cu, Si, Si), alors que dans le ligand libre **2*** et le complexe d'argent **3***, la liaison σ -SiSi est associée à un bassin ELF disynaptique (Si, Si).

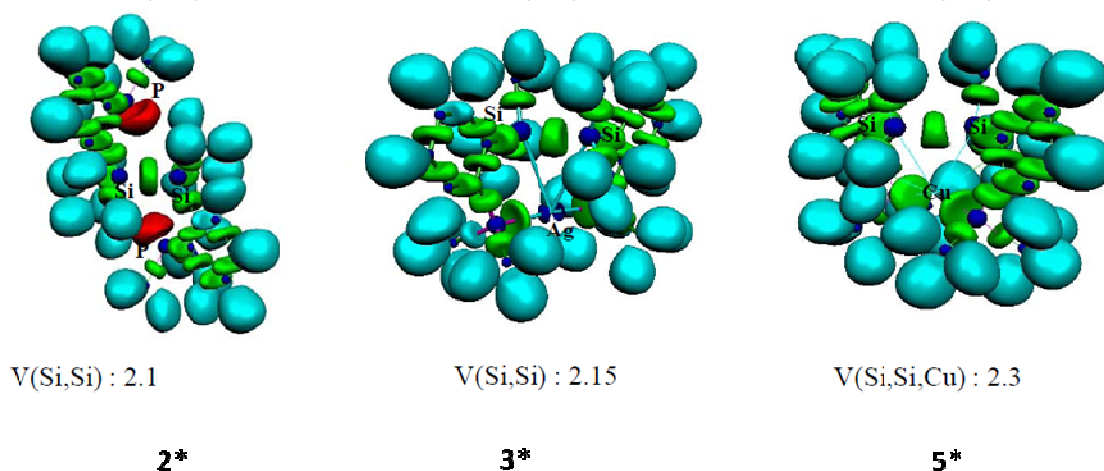


Figure 6 : Représentation en 3D de l'ELF pour **2***, **3*** et **5***

Sur la base de toutes ces données expérimentales et théoriques, le complexe de cuivre **5** peut sans ambiguïté être décrit comme un complexe σ . En tant que tel, il fournit la première évidence structurale de ce mode de coordination impliquant un métal du groupe 11. Le complexe similaire d'argent **3** adopte une structure nettement différente sans coordination du fragment disilane. La plus faible acidité de Lewis de l'argent(I) et sa plus grande propension à accommoder une dicoordination linéaire, peuvent expliquer la différence de coordination.⁸ De plus, ceci indique que le ligand diphosphine-disilane **2** est relativement flexible et que la coordination de la liaison σ -SiSi dans **5** est supportée mais pas imposée géométriquement par les deux bras phosphorés.

La formation du complexe σ -SiSi avec le cuivre est le premier exemple de complexe σ authentifié cristallographiquement avec un métal du groupe 11, et seulement le deuxième exemple de complexe σ -SiSi. L'état de l'art dans ce domaine sera détaillé dans le paragraphe suivant. De façon remarquable, la formation de complexes σ est moins favorable avec des liaisons Si-Si qu'avec des liaisons X-H (X = H, C, Si ...) d'un point de vue orbitalaire et stérique.¹⁴ La directionnalité de la liaison σ -SiSi ne permet pas un recouvrement optimal, et les

substituants environnants induisent une protection stérique importante. Bien que l'étape clé d'activation des liaisons σ -SiSi par les métaux de transition dans les réactions catalytiques de bissilylation ait été bien documentée,¹⁷⁻¹⁹ il y a très peu d'informations sur les complexes σ Si-Si mis en jeu transitoirement dans ces réactions.²⁰

Dans le paragraphe suivant, nous décrirons les exemples de coordination de la liaison σ -SiSi sur les métaux de transition, ainsi que les quelques exemples où la coordination d'une liaison σ sur le cuivre a été observée.

3. Etat de l'art sur les complexes σ -SiSi avec les métaux de transition

A ce jour, la coordination de la liaison σ -SiSi n'a été authentifiée structuellement qu'une seule fois, par Tanaka en 2002 dans un système contraint géométriquement (Figure 7).²¹ Le cluster trinucéaire de palladium **A** a été préparé par condensation thermique du complexe [*o*-C₆H₄(SiH₂)₂Pd(dmpe)] (dmpe = 1,2-bis(diphosphino)éthane).

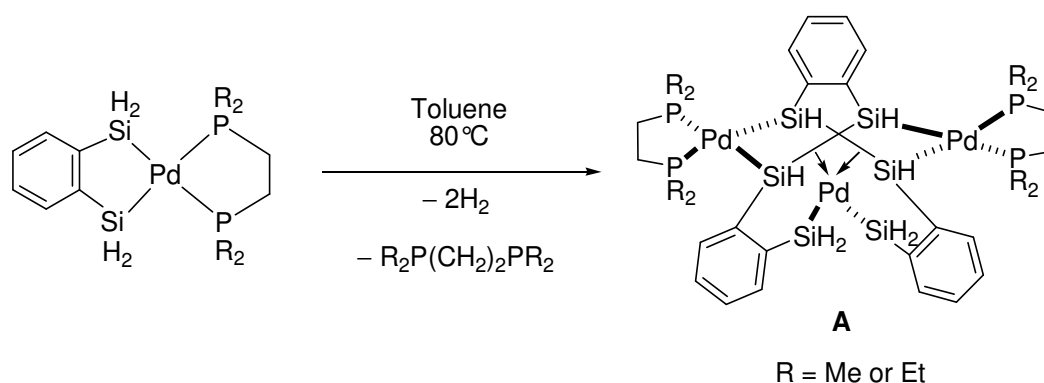
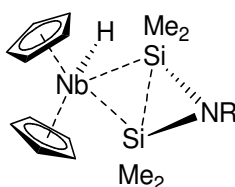


Figure 7 : Synthèse du cluster trinucéaire de palladium avec des liaisons σ -SiSi coordonnées

Les paramètres structuraux obtenus par diffraction des rayons-X ont conduit les auteurs à d'abord présenter le palladium central comme étant coordonné par six groupements silyles, pour donner un palladium au degré d'oxydation VI. Cependant, ils évoquent en conclusion que le palladium pourrait également être au degré d'oxydation II coordonné par deux liaisons σ -SiSi. Le doute sur l'attribution du mode de coordination et de l'état d'oxydation formel a été levé un peu plus tard par deux études DFT indépendantes menées par les groupes d'Alvarez²² et de Cramer.²³ En plus des arguments basés sur les aspect structuraux (Pd central plus proche d'une géométrie plan carré qu'octaédrique), et des considérations sur des

états de spin possibles (Pd^{II} diamagnétique vs Pd^{VI} paramagnétique), le calcul des ordres de liaisons (valeurs grandes pour les contacts Si–Si), et la structure orbitale obtenue, ont permis d'établir que le complexe trinucéaire de palladium **A** est un complexe bis $\sigma\text{-SiSi}$. Dans le complexe **A**, la complexation de la liaison $\sigma\text{-SiSi}$ au métal doit être supportée dans une certaine mesure par les effets chélates du ligand.

Un autre exemple décrit par Nikonov en 2002 suggère aussi la présence d'une interaction $\sigma\text{-SiSi}$. Le complexe **B** $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{H})(\mu\text{-SiMe}_2)_2\text{NR}]$ ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Et}$) est obtenu par déhydroiodation du composé $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{SiMe}_2\text{I})_2\text{H}]$ par une amine primaire de type H_2NR ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Et}$). La structure RX du complexe **B** présente plusieurs caractéristiques typiques pour un complexe $\sigma\text{-SiSi}$, telles qu'une courte distance Si–Si et des longueurs de liaison Nb–Si élevées pour un complexe disilyle.²⁴



B

Figure 8 : Complexe niobocène avec des caractéristiques de complexe $\sigma\text{-SiSi}$

Le signal observé en RMN ^1H est plus en accord avec un complexe d^2 de Nb^{III} hydrure, qu'un complexe d^0 de Nb^{V} trisubstitué. Les calculs des indices de liaison de Wiberg et de NBO sont aussi en accord avec la complexation $\sigma\text{-SiSi}$. Cependant, l'auteur souligne que si beaucoup de paramètres sont en accord avec la complexation $\sigma\text{-SiSi}$ sur le centre métallique, ils peuvent être en partie dus à la présence du pont azoté, qui distord la liaison Si–Si et qui empêche une rétrodonation du métal dans l'orbitale antiliante $\sigma^*(\text{Si-Si})$, et qui donne donc une interaction résiduelle Si–Si.²⁴

Un peu plus tard, Fink a reporté le premier exemple de complexe $\sigma\text{-SiSi}$ non supporté lors d'une étude spectroscopique, mais contrairement aux deux exemples précédents il n'a apporté aucune preuve cristallographique. Il a été montré qu'un processus transitoire avait lieu lors de la formation du complexe bis-silyle de palladium $[(\text{dcpe})\text{Pd}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ [$\text{dcpe} = 1,2\text{-bis}(\text{dicyclohexylphosphino})\text{ethane}$] passant par la forme $\sigma\text{-SiSi}$ non supportée. Par spectroscopie

RMN ^{29}Si à température variable, l'évolution du signal sous forme de doublet de doublet à -70°C vers un triplet à température ambiante indique un effet dynamique entre les atomes de silicium. Une étude des effets isotopiques $^1\text{H}/^2\text{H}$ a montré que les groupements Si-H étaient à proximité sans pour autant être directement impliqués dans le comportement fluxionnel. Ces observations ont permis de conclure que le comportement fluxionnel observé en solution était associé à un échange entre les formes bis-silyles et $\sigma\text{-SiSi}$.²⁵

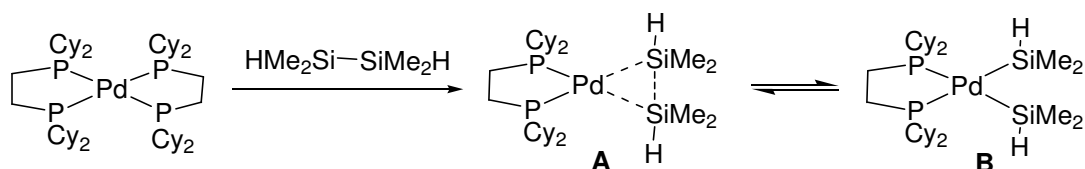


Schéma 5 : Comportement fluxionnel entre les formes **A** et **B** d'un complexe de palladium.

4. Complexe σ avec les métaux du groupe 11

Depuis ces dernières années, les métaux du groupe 11 sont utilisés comme catalyseurs pour une large gamme de processus de fonctionnalisation.²⁶ Dans certains cas, le mécanisme de réaction évoqué serait par addition oxydante – élimination réductrice. Un intermédiaire de cette réaction est la coordination d'une liaison σ au centre métallique. Cependant, l'observation des complexes σ avec ces métaux restent très rares.

La possibilité de formation transitoire de complexes σ avec le cuivre fut d'abord postulée par Pérez et Maseras sur la base de calculs théoriques, pour une réaction de diboration d'alcènes catalysée au cuivre (Schéma 6).²⁷ Dans cette étude, un complexe de $(\text{NHC})\text{Cu}^{\text{I}}$ est reporté comme un excellent catalyseur de diboration sélective d'alcène. Il suggère que la première étape consiste en une interaction entre la liaison $\sigma\text{-BB}$ et le cuivre (I), et non en l'addition oxydante de celle-ci comme cela avait été démontré pour des catalyseurs de platine et de rhodium.²⁸ L'étude mécanistique des réactions de diboration de substrats présentant une double liaison a été menée par spectroscopie RMN, avec pour but de détecter un intermédiaire réactionnel. Cependant, aucune preuve expérimentale de la formation d'un complexe σ n'a pu être proposée. Seuls des produits de décomposition ont pu être observés en solution. Les complexes $(\text{NHC})\text{Cu}^{\text{I}}$ en interaction avec les composés B-B ont donc été modélisés par DFT.

Le complexe présentant une interaction σ -BB est l'espèce la plus stable, le produit d'addition oxydante est 50 kcal/mol plus haut en énergie.

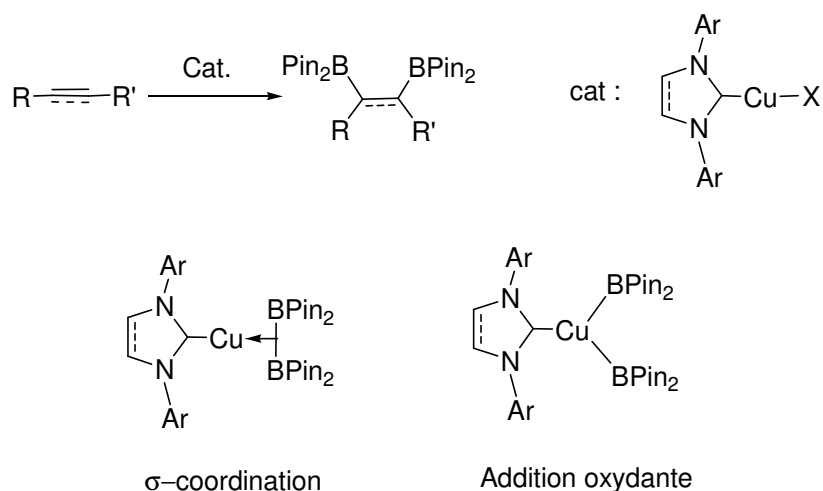


Schéma 6 : Réaction de diboration et les deux intermédiaires possible : complexe $\text{NHC}(\text{Cu}^{\text{I}})$ présentant une interaction σ -BB et le produit de l'addition oxydante

Très récemment, un complexe de Cu^{II} supporté par un ligand triazamacrocyclique présentant une interaction $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cu}^{\text{II}}$ a été décrit par Ribas, sans qu'aucune évidence structurale puisse être apportée.⁹ En effet, ce composé évolue rapidement même à basse température vers un complexe de Cu^{III} -aryl qui réagit efficacement dans des conditions douces avec des nucléophiles de type pyridone.²⁹ L'interaction $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cu}^{\text{II}}$ caractérisée expérimentalement et théoriquement est inusuelle de par l'orbitale à demi-remplie sur un complexe de cuivre d^9 , conduisant à une interaction à 3 centres et 3 électrons. La désignation de cette interaction comme agostique a été exclue car, pour une telle interaction, la donation σ d'une orbitale $\text{C}-\text{H}$ vers une orbitale d vide du métal est nécessaire, ainsi que la rétrodonation du métal vers une orbitale σ^* de la liaison $\text{C}-\text{H}$ (soit une interaction 3 centres et 2 électrons). L'absence d'orbitale d vide laisse penser que l'interaction mise en jeu dans ce complexe serait mieux décrite comme un complexe σ que comme une interaction agostique. Cependant, trois autres hypothèses ont pu être formulées pour décrire cette interaction : (i) Une interaction anagostique, mais l'énergie d'interaction calculée par NBO est beaucoup trop haute (25.5 kcal/mol) pour permettre cette description. En effet, pour cette interaction de type électrostatique, l'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction se situe plutôt entre 0 et 10 kcal/mol,³⁰ (ii) Un intermédiaire arenium de Wheland métallique (**b**, Figure 9), mais elle a été

exclue grâce aux calculs DFT. En effet cet intermédiaire impliquerait une perte significative de l'aromaticité du composé, or cette caractéristique n'a pas été observée sur la structure optimisée, (iii) Une espèce radicalaire aryle de Cu^{III} (**c**, Figure 9), mais elle a été totalement exclue par le spectre RPE qui indique clairement que le centre métallique est à l'état d'oxydation II. Tous ces résultats combinés ont permis de conclure que la meilleure description de ce composé est un complexe σ de cuivre (**a**, Figure 9).

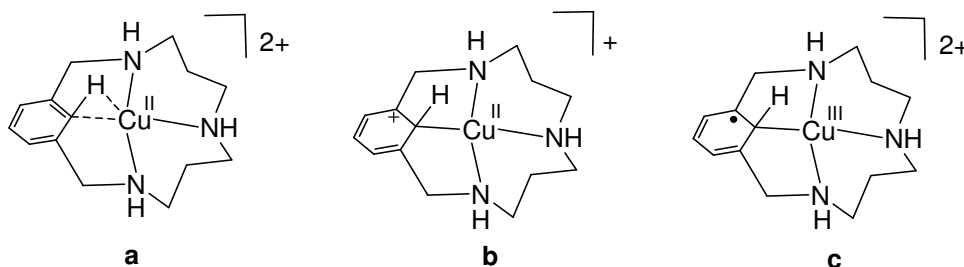


Figure 9 : Possibilités de description du complexe de cuivre avec le ligand triazamacrocyclique

Ainsi, le complexe σ -SiSi de cuivre **5** décrit dans ce travail représente le premier exemple de complexe σ structuralement caractérisé avec les métaux du groupe 11, mais aussi seulement le deuxième exemple de complexe σ -SiSi tous métaux de transition confondus.

C. Coordination sur un fragment d'or(I)

1. Etude préliminaire

Nous nous sommes ensuite intéressés à la coordination des ligands diphosphines silanes, et donc au comportement de la liaison σ -SiSi vis à vis de l'or. Dans un premier temps, nous avons sondé l'influence des substituants sur les atomes de silicium par calcul théorique, en utilisant le même niveau de calcul et les mêmes approximations que précédemment. Nous avons étudié la stabilité relative du complexe présentant une interaction σ et celui ayant subi un processus d'addition oxydante pour quatre substituants différents (méthyle, phényle, trihydrosilyle, et fluor) (Figure 10). Nous avons ainsi comparé l'influence électronique et stérique sur la stabilité relative des différents isomères possibles. Nous avons observé que

seuls les effets stériques avaient un impact sur la stabilité des différents isomères possibles, les effets électroniques n'ayant aucune influence. En effet, que les substituants soient électrodonneurs ou électroattracteurs, l'énergie de stabilité relative est toujours dans la même gamme (6–7.5 kcal/mol) en faveur du complexe ayant subi un processus d'addition oxydante. La différence d'énergie est maximale quand les substituants sont des phényles (18.4 kcal/mol).

Nous nous sommes donc proposé d'étudier expérimentalement les ligands avec des siliciums substitués par des méthyles ou des phényles, afin de voir si on pouvait observer l'addition oxydante de la liaison Si–Si sur l'or.

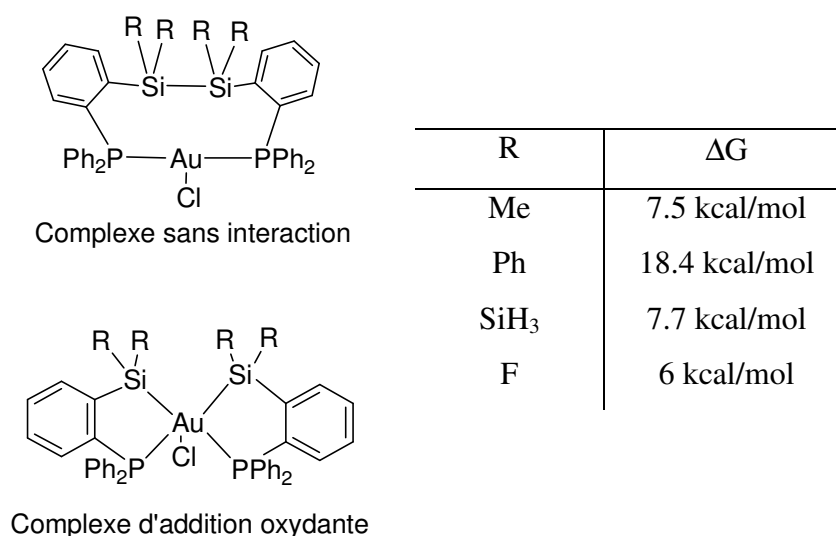


Figure 10 : Stabilité relative des différents isomères en fonction des substituants sur les atomes de siliciums. ($\Delta G = \Delta G$ (complexe sans interaction) – ΔG (complexe d'addition oxydante))

2. Etude expérimentale

Dans un premier temps, nous nous sommes proposés de synthétiser le ligand perphénylé (**7**) afin d'optimiser le processus d'addition oxydante sur l'or (I). Le dichlorotétraphényldisilane n'étant pas disponible commercialement, il a été synthétisé.³¹ Le ligand est ensuite obtenu selon la même procédure que précédemment.³² La synthèse du précurseur de ce ligand étant fastidieuse, nous avons également sondé en parallèle la coordination des ligands **1** et **2** déjà synthétisés. Lors de la coordination des ligands **1**, **2** et **7** sur le précurseur d'or (I), nous avons observé un comportement identique de la liaison σ -SiSi

vis-à-vis du centre métallique, en accord avec les prédictions théoriques, c'est-à-dire un processus d'addition oxydante pour obtenir les complexes d'or (III) bis-silyles **8**, **9** et **10** (Schéma 7). Dû à leur plus grande accessibilité, nous avons focalisé notre étude sur la coordination des ligands **1** et **2**.

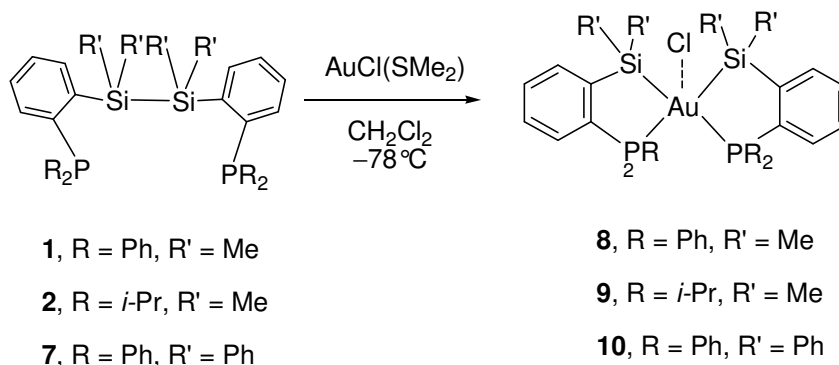


Schéma 7 : Synthèse des complexes d'or(III) bis(silyles) **8**, **9** et **10**

Contrairement au cas de l'argent et du cuivre, l'isomère avec la liaison Si-Si pendante ou coordonnée n'a pas pu être observé. La réaction des diphosphine-disilanes **1** et **2** avec $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$ dans le dichlorométhane à -78°C résulte en l'addition oxydante de la liaison SiSi sur l'or pour former les complexes **8** et **9** d'or(III) bis(silyle).

Ces complexes ne sont pas stables au dessus de -60°C , mais leurs structures ont été établies sans ambiguïté par spectroscopie RMN multi-noyaux à basse température. La coordination symétrique des atomes de phosphore est mise en évidence par l'unicité du signal déblindé observé à 87 ppm pour **8** et à 62 ppm pour **9** par RMN ^{31}P (*vs* 1.9 ppm et 9.5 ppm respectivement pour les ligands libres). Les déplacements chimiques observés par RMN ^{29}Si sont également fortement déblindés (36.9 ppm pour **8** *vs* -19.6 ppm pour **1** et 33.7 ppm pour **9** *vs* -19.6 ppm pour **2**), ils indiquent la rupture de la liaison Si-Si. La figure de couplage associée (deux constantes de couplages Si-P pour chaque complexe : 112.8 et 8.4 Hz pour **8** et 121.1 et 9.4 Hz pour **9**) est similaire à celles typiquement rencontrées dans les complexes de palladium et de platine diphosphine bis(silyle),^{33,34} ce qui suggère un arrangement *cis* des deux groupements silyles dans les complexes **8** et **9**. Il est à noter que le suivi de la coordination par RMN ^{31}P et ^{29}Si indique la formation spontanée des complexes bis(silyle)Au(III) **8** et **9** à -80°C , sans qu'aucun intermédiaire ne soit détecté. Dans le but d'augmenter la stabilité thermique et d'obtenir des cristaux pour l'analyse par diffraction des

rayons-X, les complexes **8** et **9** ont été traités avec un équivalent de GaCl_3 comme abstracteur de chlore. Ainsi, les complexes cationiques d'or(III) bis(silyles) **11** et **12** ont été isolés sous forme de solides blancs stables avec de bons rendements (Schéma 8).

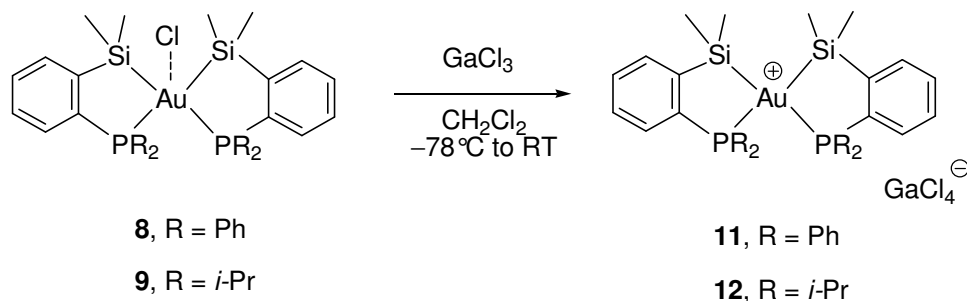


Schéma 8 : Synthèse des complexes d'or(III) bis(silyles) cationiques **9** et **11**

Aucun signe de décomposition n'a été observé après plusieurs jours à température ambiante. Les données obtenues par RMN ^{31}P et ^{29}Si pour les complexes **11** et **12** (**11** : ^{31}P : $\delta = 62.9$ ppm et ^{29}Si : $\delta = 34.4$ ppm, dd, $J_{\text{Si-P}} = 121.0$ et 9.2 Hz . **11** : ^{31}P : $\delta = 87.8$ ppm et ^{29}Si : $\delta = 36.4$ ppm, dd, $J_{\text{Si-P}} = 113.4$ et 8.5 Hz) sont très proches de celles des complexes **8** et **9**, suggérant un fort caractère ionique et seulement une faible, sinon aucune, interaction entre l'or et le chlore.

Des cristaux incolores de **11** ont été obtenus à température ambiante à partir d'une solution de dichlorométhane/éther et sa structure moléculaire a été analysée par diffraction des rayons-X.

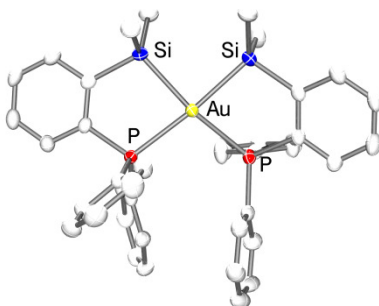


Figure 11 : Structure cristallographique du complexe **11**

La nature ionique du complexe **11** est révélée par l'absence d'interaction significative entre le centre métallique et le contre-anion GaCl_4^- (plus courte distance $\text{Cl}\cdots\text{Ga}$ de 3.9759(8) Å). L'or est entouré par les deux phosphores et les deux atomes de silicium, et adopte une géométrie plan carré, comme attendu pour un Au(III). En effet, les seuls exemples d'or (I) plan carré ont été mis en évidence au sein de l'équipe lors de l'étude de la coordination des ligands diphosphine–boranes et diphosphine–stannanes.^{35,36} En accord avec les données spectroscopiques, les deux squelettes phosphine-silyles sont positionnés tête-à-tête. Les liaisons AuSi (2.4128(6) Å et 2.4213(6) Å) sont légèrement plus longues que celles observées dans les quelques complexes Au(I) silyl authentifiés cristallographiquement (2.365 Å)^{37,38} mais restent plus courtes que la somme des rayons covalents (2.47 Å).⁸ De plus, l'absence de contact résiduel entre les deux atomes de silicium est mis en évidence par la longue distance Si–Si (3.4167(9) Å).

L'addition oxydante spontanée de la liaison $\sigma\text{-SiSi}$ est donc observée lors de la coordination des ligands diphosphine-disilane **1** et **2** sur l'or. Un tel comportement a bien été documenté avec le palladium et le platine,^{18,19,39,40} mais reste sans précédent avec l'or. Les complexes d'or(III) bis(silyle) qui en résultent étendent la variété des complexes d'or silyle, qui, à notre connaissance, était jusqu'à présent limitée aux complexes d'or(I) mono(silyle).^{37,38} Ces complexes sont généralement obtenus avec de faibles rendements (20-30%) par des réactions de métathèse de sel entre le complexe d'halogénure d'or triorganylphosphine et le silanure de lithium approprié (Schéma 9).

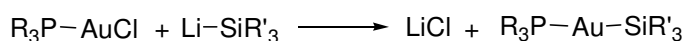


Schéma 9 : Méthode d'obtention de complexes d'or(I) mono(silyle)

3. Etude théorique

A ce stade, l'absence de telles additions oxydantes sur l'or nous a incité à évaluer théoriquement l'activation de la liaison $\sigma\text{-SiSi}$ en explorant la surface d'énergie potentielle (PES) du complexe modèle **11*** présentant des méthyles au lieu des phényles ou des isopropyles comme substituants sur les atomes de phosphore (Figure 12). Les calculs DFT ont

été menés avec la fonctionnelle hybride BP3LYP avec un pseudo-potential agrémenté d'une fonction de polarisation pour Au et les fonctionnelles de base 6-31G (d,p) double ξ pour les autres atomes.

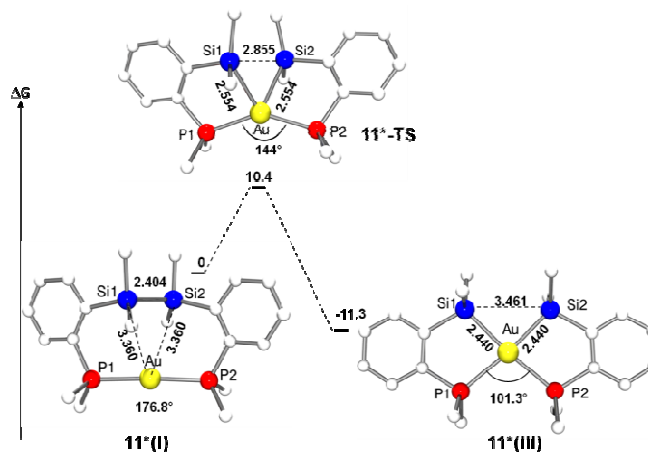


Figure 12 : Profil énergétique calculé au niveau BP3LYP/6-31G** (Energie libre G à 25°C en kcal/mol incluant les corrections ZPE, distances en Å, angles des liaisons en °) pour l'addition oxydante de la liaison σ -SiSi dans le complexe **11***

La géométrie optimisée pour le complexe bis(silyl) Au(III) **11*(III)** reproduit correctement les données déterminées cristallographiquement, avec une déviation de moins de 0.05 Å pour les distances clés PAu, AuSi et SiSi (Tableau 2). Un autre minimum a été localisé sur la PES pour l'isomère correspondant Au(I) **11*(I)**. Il est moins stable en énergie de 11.3 kcal/mol et présente une structure linéaire di-coordinée sans coordination du fragment disilane (distances SiSi et AuSi de 2.404 et 3.360 Å, respectivement). La géométrie de ce composé est très proche de celle observée précédemment dans le complexe d'argent **3** qui était sans interaction entre le centre métallique et la liaison σ -SiSi. Un état de transition **11*-TS** associé à l'addition oxydante de la liaison σ -SiSi de **11*(I)** conduisant à **11*(III)** a également été localisé. Les caractéristiques géométriques indiquent un état de transition assez avancé avec une rupture déjà prononcée de la liaison σ -SiSi (2.855 Å), des liaisons AuSi déjà formées (2.554 Å) et un squelette P-Au-P fortement courbé (144°).

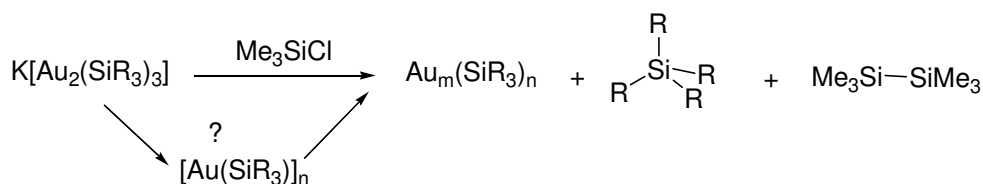
	11	11*(I)	11*-TS	11*(III)
	RX	DFT	DFT	DFT
Si-Si	3.417(1)	2.404	2.855	3.461
Si-Au	2.412(1)	3.360	2.554	2.440
	2.421(1)	3.360	2.554	2.440
P-M-P	103.63(2)	176.8	144	101.34
AuP	2.417(1)			2.455
	2.413(1)			2.455

Tableau 2 : Données représentatives expérimentales et calculées pour les complexes **11**, **11*(I)**, **11*-TS** et **11*(III)**

La barrière d'activation associée est remarquablement basse (10.4 kcal/mol), ce qui est en accord avec le fait que l'addition oxydante de la liaison σ -SiSi soit spontanée même à basse température, comme cela a été observé expérimentalement.

Le comportement inusuel de la liaison σ -SiSi vis-à-vis de l'or permet d'étayer les conclusions faites par Klinkhammer lors de la synthèse de clusters d'or. En effet, dans le but d'isoler le premier exemple de complexe d'or(I) monosilyle non stabilisé par un ligand donneur, le dimère cationique $K[Au_2(SiR_3)_3]$ ($R = SiMe_3$) a été mis à réagir avec le chlorotriméthylsilane (Schéma 10). Cette réaction visait à synthétiser un complexe d'or oligonucléaire neutre par désilylation du dimère cationique $K[Au_2(SiR_3)_3]$, comme il avait été observé avec le cuivre.^{41,42} Cependant, à la place du complexe $[Au(SiR_3)]$ attendu, plusieurs clusters d'or ainsi que les composés hexaméthylidisilane et $Si(SiR_3)_4$ ont été obtenus. L'analyse des différents complexes obtenus, couplée à une étude théorique, l'ont laissé penser que le complexe d'or(I) monosilyle est formé transitoirement et réagit par métathèse de liaison σ avec le disilane formé durant la réaction. La réaction de métathèse de liaisons σ autour de l'or se ferait avec un changement du degré d'oxydation (de +1 à +3) du centre métallique.⁴³ La formation des complexes bis(silyles) or(III) **8** et **9** par addition oxydante de la liaison σ -SiSi sur l'or appuie le mécanisme évoqué par Klinkhammer dans cette étude.

Etude expérimentale :



Etude théorique :

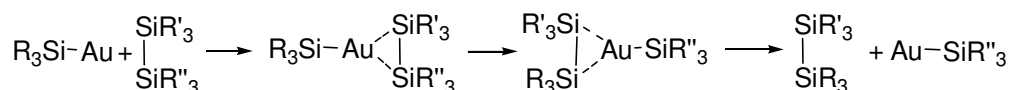


Schéma 10 : Les différents composés formés par réaction du dihypersilylaurate et du chlorotriméthylsilane, et étude théorique rationalisant le mécanisme d'évolution de $[\text{Au}(\text{SiR}_3)]_n$

En conclusion, la formation spontanée des complexes **8**, **9** et **10** lors de la coordination des ligands diphosphine–disilane **1**, **2** et **7** donne la preuve directe de l'addition oxydante des liaisons $\sigma\text{-SiSi}$ sur l'or. Remarquablement, l'activation du disilane a lieu dès basse température. Ces résultats indiquent que l'or n'est pas si peu enclin à subir une addition oxydante, et montrent quelques similitudes inattendues avec les autres métaux de transition, typiquement le palladium et le platine, envers l'activation des liaisons σ . La facilité avec laquelle le processus d'addition oxydante est obtenu sur les complexes d'or est d'autant plus surprenante que l'or est considéré comme très réticent au processus d'addition oxydante. D'ailleurs, de très rares exemples de caractérisation de cette étape élémentaire ont été mis en évidence. Cela est même perçu comme une limitation pour l'utilisation de l'or dans les processus redox à deux électrons. L'or occupe une place particulière parmi les métaux du groupe 11 dû aux effets relativistes.⁴⁴ Ces derniers peuvent être quantitativement attribués à la grande vitesse des électrons s'ils sont en mouvement autour de gros noyaux. La conséquence est une augmentation de la masse de l'électron qui conduit elle-même à une stabilisation énergétique et une contraction radiale. La contraction de ces orbitales entraîne un plus fort blindage de l'attraction nucléaire, et donc à la déstabilisation et à la dilatation des orbitales d et f. Les effets relativistes augmentent approximativement avec Z^2 (Z = nombre atomique), et culminent dans le cas du platine et de l'or. Dans le cas de l'or, ils se manifestent par une contraction et stabilisation des orbitales 6s et une dilatation et déstabilisation des orbitales 5d.⁴⁵ Les effets relativistes ont notamment permis d'expliquer que l'état d'oxydation +3 est

plus stable dans le cas de l'or que pour le cuivre (état d'oxydation le plus stable +2) et l'argent (état d'oxydation le plus stable +1).^{46,47} Etant donné que les deux degrés d'oxydation +1 et +3 de l'or peuvent être stabilisés, on peut se demander pourquoi le passage de l'un à l'autre par des processus d'addition oxydante – élimination réductrice dans des procédés catalytiques, n'est que très rarement observé.

Toutefois ces processus commencent à être de plus en plus évoqués en catalyse comme étant responsables de réactions de couplage croisé, même si les conclusions restent sujettes à débats⁴⁸⁻⁵⁰. Un bref état de l'art incluant les rares exemples de processus d'addition oxydante et d'élimination réductrice avec l'or, ainsi que la catalyse à l'or impliquant un changement de degré d'oxydation du métal seront présentés dans la partie suivante.

4. Changement de degré d'oxydation de l'or : processus redox Au(I)/Au(III) ?

La décennie passée a vu un énorme développement en catalyse homogène à l'or.⁵¹⁻⁵⁸ Grâce à leur acidité de Lewis, les complexes d'or (I) et d'or (III) ont été utilisés pour activer efficacement pratiquement tous les substrats organiques insaturés. Un grand nombre de procédés catalytiques ont été développés sur cette base, incluant des réactions en cascade et asymétriques. D'ailleurs, ces performances synthétiques ont attiré l'attention de beaucoup de groupes de recherche, et de nombreux progrès ont été accomplis récemment grâce à la caractérisation de plusieurs intermédiaires clés.⁵⁹ Contrairement à la catalyse avec les autres métaux de la droite du tableau périodique, lors de l'étude de ces transformations, il n'y a pas de changement du degré d'oxydation du métal qui reste Au(I) ou Au(III) au cours de la catalyse. L'or agit le plus communément comme un acide π carbophilique, et active les liaisons multiples C–C envers les attaques nucléophiles. La réticence apparente à s'engager dans des processus redox peut être rationalisée en partie par la comparaison du haut potentiel redox du couple $\text{Au}^{\text{III}}/\text{Au}^{\text{I}}$ ($E_0 = +1.425 \text{ V}$) par rapport à celui du couple $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^0$ ($E_0 = 0.987 \text{ V}$). Cependant, la capacité de l'or à s'engager dans des processus redox est de plus en plus évoquée et des exemples d'addition oxydante et d'élimination réductrice existent avec l'or.

a. Les étapes élémentaires d'addition oxydante – élimination réductrice menées par l'or

Dans les années 1970, Kochi montre l'obtention de produit de couplage, impliquant un cycle redox mené par un complexe d'or. La première étape serait un processus d'addition oxydante, suivi par un transfert d'alkyle, qui est trop rapide pour avoir été observé. Le produit de couplage est obtenu à partir d'une étape d'élimination réductrice pour régénérer l'espèce d'or (I) (Schéma 11).⁶⁰

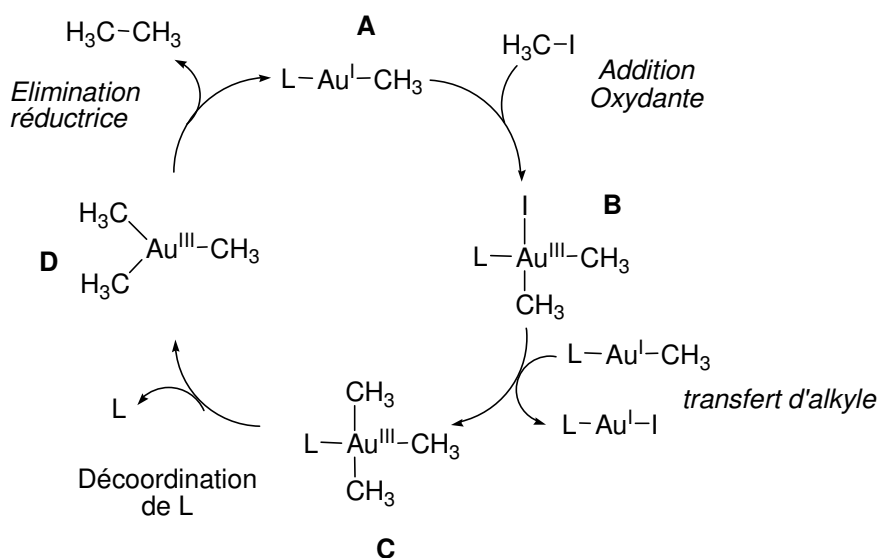


Schéma 11 : Mécanisme postulé pour la formation d'éthane à partir d'un complexe d'or(I) et d'iodure de méthyle

Un peu plus tard, l'étape élémentaire d'élimination réductrice à partir d'un complexe d'or(III) bis(alkyle) pour donner le produit de couplage et le complexe d'or(I) correspondants a été étudié (Schéma 12).⁶⁰⁻⁶³ Il a été postulé que la réaction procède *via* un mécanisme dissociatif, où la première étape est la décoordination de la phosphine, conduisant à un intermédiaire d'or(III) tricoordiné. Cette étape est cinétiquement déterminante. La seconde étape, rapide, est l'élimination réductrice du dialkyle et la formation du complexe d'or(I). Cette dernière reste encore mal comprise, mais a fait l'objet d'études récentes que nous détaillerons dans le prochain chapitre.^{64,65}

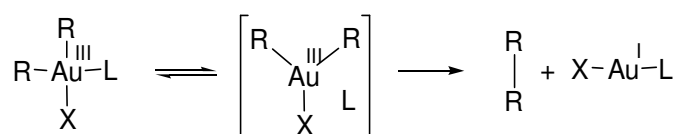


Schéma 12 : Élimination réductrice à partir d'un complexe d'or(III) *via* un mécanisme dissociatif

L'addition oxydante de dihalogène X_2 (Cl, Br, I) sur des complexes d'or(I) $LAuX$ ($L = PAr_3$ et NHC) a fait l'objet de plusieurs études.⁶⁶⁻⁶⁸ En 2008 Bachman, a montré que le complexe **A**, synthétisé à partir du précurseur d'or(III) $(AuCl_4).3H_2O$ (Schéma 13), peut subir un processus réversible d'addition oxydante – élimination réductrice avec le complexe **B** et le disulfure correspondant.⁶⁹ Ce processus est photochimiquement et thermiquement dépendant. Il est tout de même important de noter que la liaison σ -SS mise en jeu est faible (64.5 kcal/mol) et que la présence de groupements fluorés sur les atomes de soufre rendent le ligand déficient en électrons et stabilisent l'état d'oxydation +3 de l'or. Cette étude suggère que les processus d'addition-élimination dans les complexes d'or(I) thiolates impliqués dans les milieux biologiques procèdent plutôt *via* un intermédiaire d'or(III) que par un procédé de substitution directe.

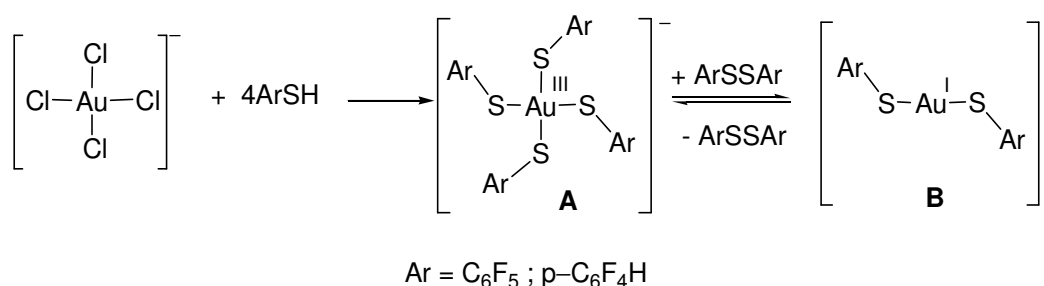


Schéma 13 : Réaction d'addition-élimination dans des complexes d'or thiolates, impliquant un processus redox

b. La catalyse à l'or impliquant un cycle redox à deux électrons ?

Très récemment, une nouvelle facette de la catalyse à l'or a attiré de nouveaux intérêts.⁷⁰ Elle concerne des processus catalytiques dans lesquels des cycles redox $Au(I)/Au(III)$ sont impliqués. Cette nouvelle facette a été principalement stimulée par l'analogie isolobale⁷¹ entre les complexes d' $Au(I/III)$ et de $Pd(0/II)$ laissant entrevoir la possibilité « de version à l'or » des transformations catalysées par le palladium. En particulier, des réactions d'homocouplage et de couplages croisés catalysées par des complexes d'or ont été récemment reportées dans la littérature. L'addition oxydante des halogénures ou de leurs équivalents sont omniprésents dans les réactions de couplages croisés catalysées au palladium. En revanche, cette étape élémentaire a seulement été démontrée avec de simples complexes alkylodures

pour l'or (Schéma 14).^{60-63,72,73} Bien que les réactions de Suzuki–Miyaura et de Sonogashira avec des iodures d'aryles catalysées par l'or(I) dans des conditions homogènes ont été reportées,^{48,74,75} la participation d'un cycle redox Au(I)/Au(III) reste encore à prouver.

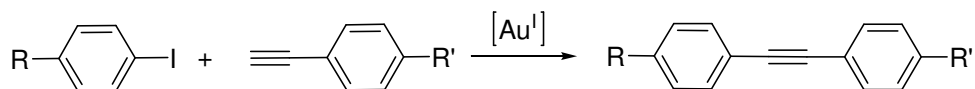


Schéma 14 : Réaction de Sonogashira catalysée par un complexe d'or(I)

Une étude mécanistique impliquant l'or comme catalyseur de ces réactions de couplage a été menée par Echavarren.⁴⁹ Il faut envisager deux cas, car les complexes $\text{L}-\text{Au}^{\text{I}}-\text{X}$ sont susceptibles d'avoir deux comportements : l'addition oxydante ou la transmétallation (Schéma 15).⁷⁶⁻⁷⁹

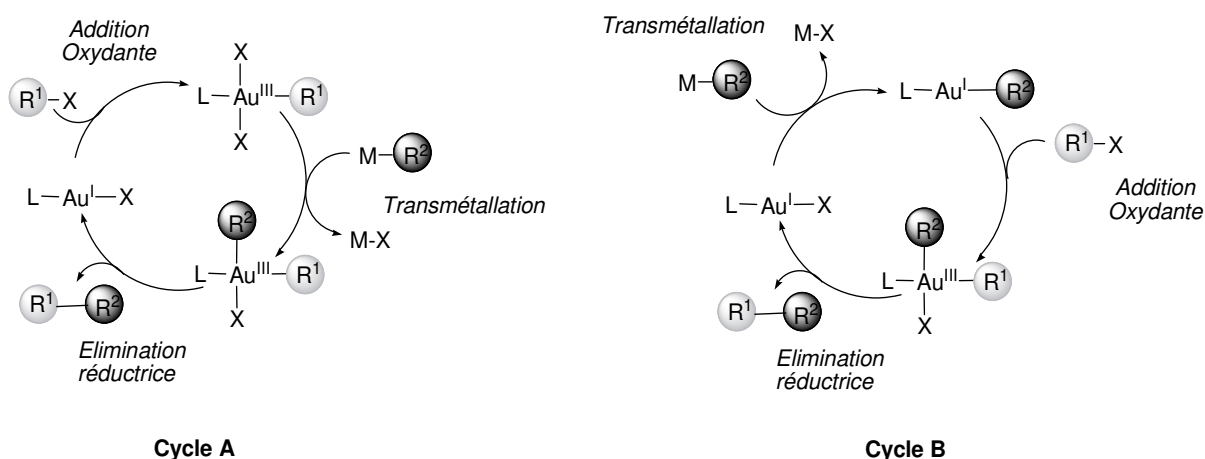


Schéma 15 : Cycles redox plausibles pour les réactions de couplages catalysées avec l'or

Dans le cycle **A**, la première étape serait l'addition oxydante de R^1-X , la seconde la transmétallation de R^2-M avec l'or, et enfin l'élimination réductrice pour donner le composé R^1-R^2 . Dans le cycle **B**, les deux premières étapes sont inversées. L'étape d'addition oxydante a été étudiée indépendamment à partir des complexes préformés ($\text{L}-\text{Au}^{\text{I}}-\text{X}$ pour **A** et $\text{R}^2-\text{Au}^{\text{I}}-\text{L}$ pour **B**), afin de prouver la compatibilité de ces mécanismes avec la réactivité observée.^{48,75} Cependant, aucun indice d'addition oxydante sur les complexes d'or(I) n'a pu être trouvé. Il a donc été suggéré que la possible contamination par le palladium du catalyseur d'or pourrait

expliquer les réactions de couplages observées.⁴⁹ Récemment, il a été démontré que des nanoparticules d'or formées durant la réaction pourraient agir comme catalyseur hétérogène dans ces transformations.⁵⁰

Une approche alternative pour accéder au cycle catalytique Au(I)/Au(III) dans des conditions homogènes est d'utiliser un oxydant externe, tel que PhI(OAc)₂ ou Selectfluor (-chlorométhyl-4-fluoro-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane), pour accomplir l'étape clé d'oxydation de l'or(I) en or(III) (Schéma 16).⁷⁰

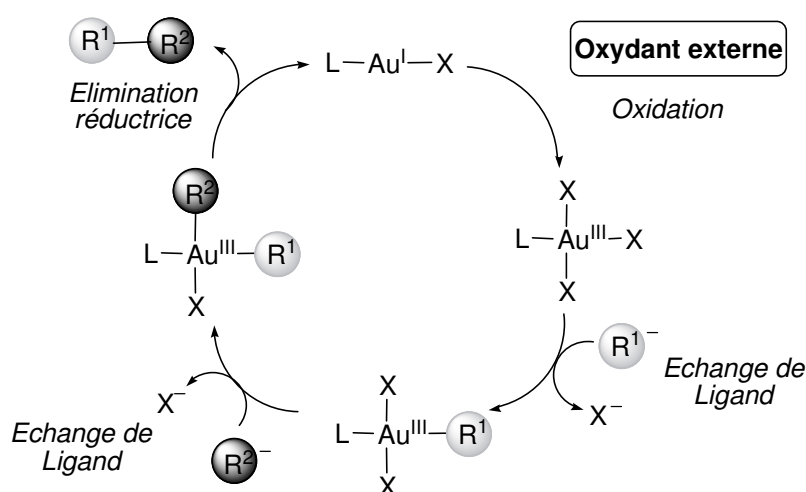


Schéma 16 : Mécanisme de réactions de couplages catalysées à l'or utilisant des oxydants externes

Contrairement à ce qui est observé dans les réactions de couplages avec le palladium ou le platine, l'étape d'oxydation du complexe d'or ne se fait pas par addition oxydante, mais par l'intermédiaire d'un agent d'oxydation externe. Les deux fragments R^1 et R^2 sont coordonnés au métal par une étape « d'échange de ligand » suivi d'une élimination réductrice pour former le produit de couplage (Schéma 16).

Nos observations expérimentales sur la formation des complexes d'or(III) bis(silyles) par addition oxydante de la liaison $\sigma-SiSi$ sur l'or(I) nous ont permis de confirmer que l'étape élémentaire d'addition oxydante d'un processus redox est possible avec l'or. Ces observations laissent donc penser que des réactions impliquant des processus redox à l'or peuvent réellement être envisageables, ce qui pourrait ouvrir de nouvelles perspectives synthétiques.

D. Variation du centre métallique : le palladium(II)

1. Etude de la coordination

Lors de la coordination des ligands phosphine–disilane sur l’or, nous avons remarqué la facilité étonnante du processus d’addition oxydante de la liaison σ -SiSi sur le centre métallique. Avec ce résultat en tête, nous nous sommes demandés s’il était possible d’observer le même comportement avec un précurseur de palladium(II), afin d’obtenir par addition oxydante de la liaison σ -SiSi un complexe de palladium avec un haut degré d’oxydation. En effet, le Pd(IV) est généralement décrit comme étant un état d’oxydation assez rare, car thermodynamiquement instable.⁸⁰ Cependant, trois revues très récentes traitent de la synthèse de complexes organométalliques de Pd(IV) et de l’étude des processus catalytiques impliquant des espèces Pd(II)/Pd(IV) telle que l’activation des liaisons C–H.⁸⁰⁻⁸² Isoler un tel complexe avec notre ligand permettrait d’élargir le nombre et la variété des complexes de Pd(IV) caractérisés structurellement.⁸³

L’étude théorique menée sur un complexe diphosphine-silane de palladium en amont de l’étude expérimentale a permis de localiser deux composés sur la PES (Figure 13 et Tableau 3)

Ce sont des complexes de palladium (IV) avec des géométries pseudo–octaédriques. Celui avec les deux atomes de chlores en position axiale est 6.4 kcal/mol plus stable que celui ayant les atomes de phosphores dans cette position. Seuls les isomères résultant d’une rupture de la liaison Si–Si ont été détectés, ce qui montre que l’addition oxydante de la liaison Si–Si sur le palladium est favorable. Cependant, pour les deux isomères stables les atomes de chlores ou les atomes de phosphores sont éloignés du centre métallique.

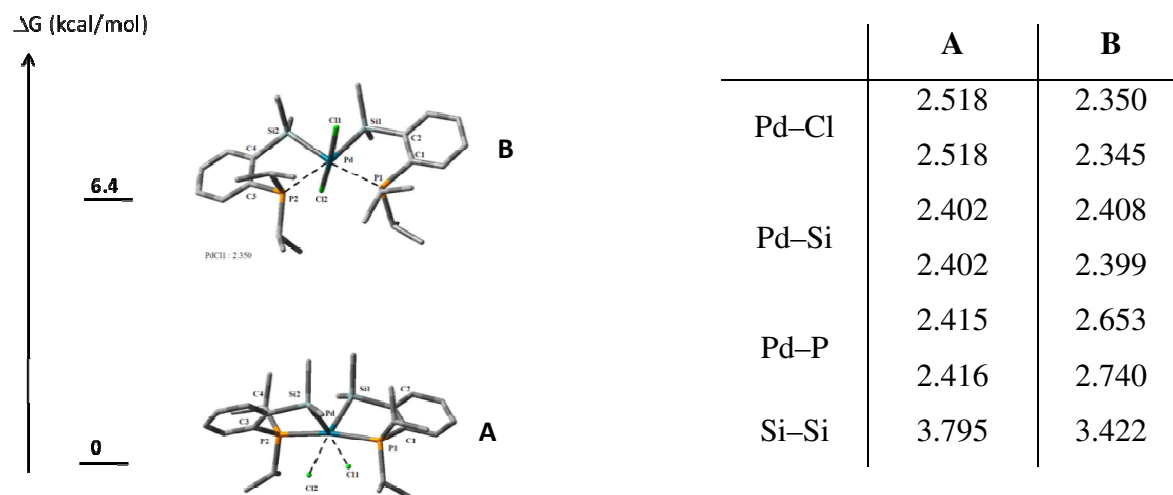


Figure 13 Stabilité des différentes espèces possibles de palladium (IV)

Tableau 3 : Sélection de longueurs de liaisons pour les complexes **A** et **B**

La réaction du ligand **2** avec les précurseurs de Pd(II), $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})\text{Cl}_2]$ ou $[\text{Pd}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{Cl}_2]_2$, dans le toluène à température ambiante donne le même complexe **13** avec un bon rendement après un lavage au pentane (Schéma 17).

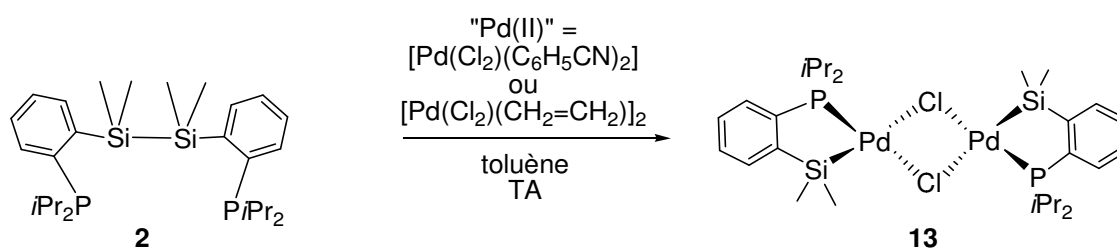


Schéma 17 : Synthèse du complexe **13**

Le signal obtenu par RMN ^{31}P est un singulet à 85.1 ppm. Il est fortement déblindé par rapport au ligand libre (1.9 ppm) et indique la coordination du ligand au centre métallique. Par RMN ^{29}Si , le signal est fortement déblindé (49 ppm) par rapport au ligand libre (-19.6 ppm), ce qui indique une rupture de la liaison $\sigma\text{-SiSi}$. Cependant, seulement un doublet est observé dont la constante de couplage Si-P, est faible ($J_{\text{Si-P}} = 9.7 \text{ Hz}$). Elle est en faveur d'un arrangement *cis* entre les atomes de phosphore et de silicium, et remet en cause la possibilité d'avoir un phosphore en position *trans* du silicium.

Des monocristaux du complexe **13** ont été obtenus et l'analyse par diffraction des rayons-X réalisée (Figure 14).

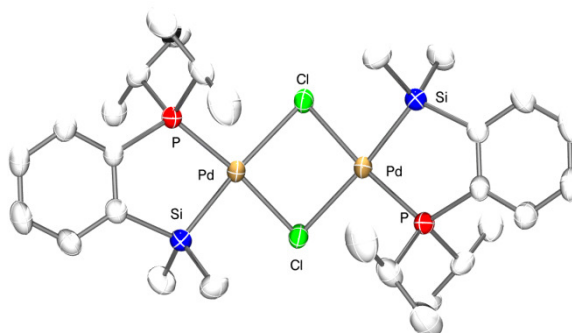


Figure 14 : Structure cristallographique du complexe **13**

Le complexe obtenu se trouve sous la forme d'un dimère de palladium(II). Les deux centres métalliques sont coordonnés par une phosphine, un silyle et deux ponts μ-chloro dans une géométrie proche du plan carré. Les deux squelettes phosphine-silyles sont positionnés tête-bêche. Le cycle à quatre chaînons formé par (PdCl)₂ est plié (angle dièdre : 36.53° ; angle formé par les plans moyens Si, P, μ-Cl, μ-Cl, passant par les palladiums : 59.97°). Les deux centres métalliques sont proches. En effet, la distance entre les deux palladiums (3.174 Å) n'excède que de 14% la somme des rayons covalents (2.78 Å). Les liaisons μCl-Pd en *trans* de l'atome de silicium (2.560 Å) sont un peu plus longues que celles en *trans* de la phosphine (2.408 Å). Cette étude a permis de mettre en évidence l'activation de la liaison Si-Si. Cependant, le mécanisme pour la formation du complexe **13** n'a pas été compris.

Un complexe de structure analogue a déjà été décrit ([(Cab^{C,P})SiMe₂Pd(μ-Cl)]₂ ; Cab^{C,P} = *o*-Carboranyldiphénylphosphine) (Schéma 18). Il est obtenu par addition oxydante de la liaison Si-Cl sur un précurseur dimérique de palladium(0). Le dimère peut ensuite être cassé par addition de deux équivalents de phosphine pour donner le complexe phosphine-silyle de palladium (II) mononucléaire.⁸⁴

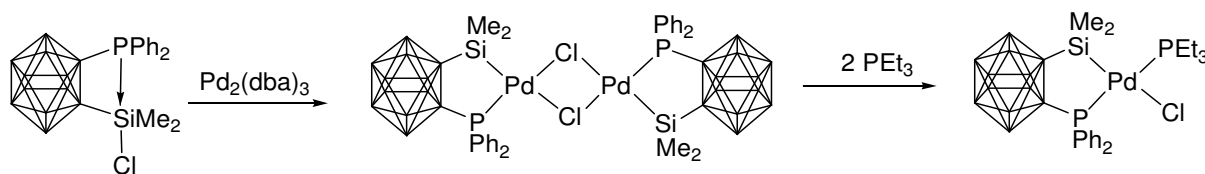


Schéma 18 : Formation du complexe dimérique de palladium

Lors de cette étude, nous voulions observer un complexe de palladium IV. Cependant, même s'il a pu être formé durant la réaction, un réarrangement donne lieu à un complexe dimérique de palladium II, présentant deux ligands de type phosphine-silyles.

2. Ligand phosphine–silyle sur les métaux du groupe 10

Le fort caractère σ -donneur, donc la grande influence *trans* de l'atome de silicium coordonné à un centre métallique a un grand impact sur différents paramètres du complexe obtenu.⁸⁵ Les ligands (phosphinoalkyle)silyle, de par leur effet chélate, retardent l'élimination du groupement silyle du centre métallique. Il existe plusieurs exemples avec différents métaux de transition (Rh, Ir, Ru, Os, Mn, W). Nous nous limiterons aux exemples principaux des métaux de transition du groupe 10 (Pd, Pt).

Le ligand **A** réagit avec le complexe de platine(0) $\text{Pt}(\text{COD})_2$ pour donner le complexe de platine(II) **B**.⁸⁶ D'après la structure obtenue par diffraction des rayons-X, le platine (II) du complexe **B** a un arrangement de type plan carré dans lequel les deux atomes de phosphores sont en position *cis*. L'addition de **A** au complexe de platine (II) $\text{PtCl}_2(\text{COD})$ en présence d'une amine conduit aussi à la formation du complexe **B**, en passant par un intermédiaire de platine (IV) caractérisé spectroscopiquement. La réaction entre deux équivalents du ligand **A** d'un complexe de platine (II) $\text{PtMe}_2(\text{COD})$ forme également le même complexe **B** *via* une élimination de méthane.⁸⁷

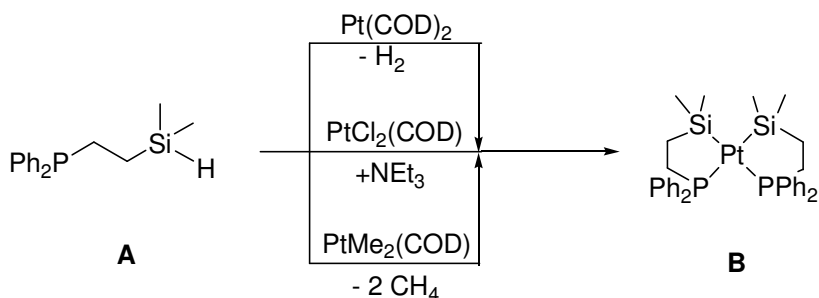


Schéma 19 : Synthèse de complexe phosphine–silyle *via* une addition oxydante de la liaison Si–H

La synthèse de complexes η^2 –(phosphinoéthyle) par addition oxydante de la liaison Si–E (E = Si, C, Sn) a aussi été reportée.^{33,88}

La réaction entre un complexe de palladium(0) ou de platine(0) et le ligand **C** donne le complexe de palladium (II) **D** via une addition oxydante de la liaison Si–E (E = Si, Sn).⁸⁸ La réaction entre le précurseur $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ avec le ligand **C** à 70°C permet la synthèse du complexe **D**.³³

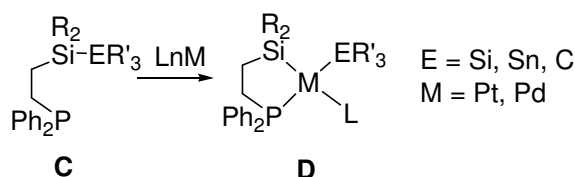


Schéma 20 : Synthèse de complexe phosphine–silyle *via* une addition oxydante de la liaison Si–E (E = Si, Sn, C)

Ces travaux ont permis d'étudier la réactivité des complexes métal–silyle souvent postulés comme intermédiaires de réactions telle que l'hydrosilylation, ou la bissilylation.^{18,19,89}

E. Etude de la coordination du ligand diphosphine-disilane avec un espaceur plus court

Toujours dans l'optique d'observer des modes de coordination originaux de la liaison σ -SiSi avec les métaux des groupe 10 et 11, nous avons voulu voir quelle était l'influence de l'espaceur entre les atomes de phosphore et la liaison σ -SiSi sur la coordination. Nous avons synthétisé un ligand avec un espaceur plus court que l'espaceur ortho-phénylène. En effet, dans le cas des ligands précédents, l'addition oxydante de la liaison σ -SiSi est favorisée par l'obtention d'un métallacycle à cinq chaînons. Ici, nous souhaitons défavoriser le processus d'addition oxydante avec un espaceur plus court, qui conduirait par addition oxydante à un métallacycle à quatre chaînons beaucoup plus contraint et donc beaucoup moins stable. Nous avons voulu garder tout de même une certaine flexibilité de l'espaceur afin de permettre une coordination σ de la liaison Si-Si sur le centre métallique.

1. Synthèse du ligand

La lithiométhyl(diphényl)phosphine a été préparée par traitement de la méthyl(diphényl)phosphine avec *n*-butyllithium dans l'éther pendant 72 heures.⁹⁰ Le sel de lithium réagit ensuite avec le 1,2-dichlorotétraméthylidisilane pour donner le ligand **14** (Schéma 21). Il a été obtenu avec un bon rendement (64 %) après une cristallisation dans une solution éther/pentane.

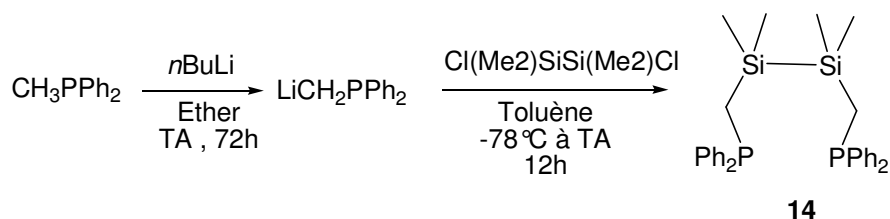


Schéma 21 : Synthèse du ligand **14**

Le ligand a été entièrement caractérisé par spectroscopie RMN. Le signal obtenu par RMN ^{31}P (-21.9 ppm) est proche du signal obtenu pour la méthyldiphénylphosphine (-27.1 ppm).² Par RMN ^{29}Si , le signal obtenu (-17.3 ppm) est proche de celui de l'hexaméthylidisilane (-21.0 ppm) et une figure de couplage de type AXX' avec le phosphore ($N = 10.6$ Hz) est observé.⁹¹

2. Etude de la coordination

a. Sur un fragment d'or (I)

Dans l'optique d'observer une coordination σ -SiSi sur l'or qui mimerait un intermédiaire du processus d'addition oxydante observé avec les ligands **1**, **2**, et **7**, nous avons étudié la coordination du ligand **14** sur $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$ dans le dichlorométhane à -78°C . Le complexe **15** a été obtenu avec un bon rendement (Schéma 22).

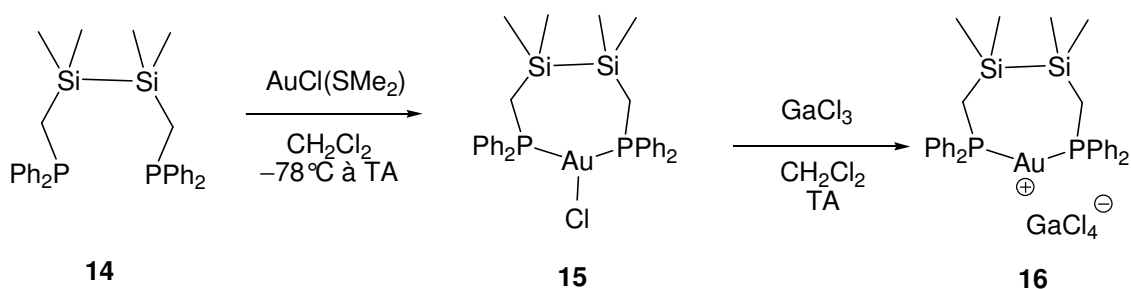


Schéma 22 : Synthèse du complexe **15** et de son analogue cationique **16**

En RMN ^{31}P , un seul signal est obtenu. Il est fortement déblindé ce qui indique la coordination symétrique du ligand sur l'or(I) (22.0 ppm pour **15** vs -21.9 ppm pour **14**). En RMN ^{29}Si , le signal obtenu est faiblement déblindé par rapport à celui obtenu pour le ligand libre (-13.8 ppm pour **15** vs -17.3 ppm pour **14**), ce qui indique une rétention de la liaison σ -SiSi.

Des monocristaux ont été obtenus à partir d'une solution de dichlorométhane/pentane, et la structure moléculaire du complexe a été analysée par diffraction des rayons-X (Figure 15).

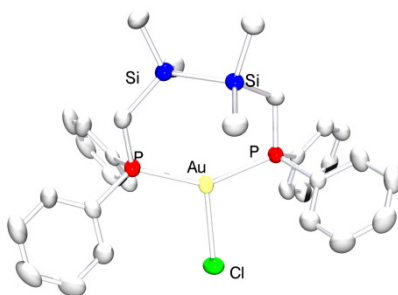


Figure 15 : Structure cristallographique de **15**

L'atome d'or est coordonné par les deux phosphores (distances P–Au = 2.3144(16) et 2.3230(15) Å), et l'atome de chlore (distance Au–Cl 2.6449(15) Å). Il est proche d'une géométrie trigonale plane. La longueur de liaison SiSi (2.347(2) Å) est courte et les distances Si–Au (3.748 et 3.678 Å) sont longues, elles sont supérieures à la somme des rayons covalents de plus de 48%. L'atome d'or s'éloigne de la liaison σ -SiSi (α PAuP = 143.53(6)°). Les paramètres structuraux obtenus pour le complexe **15** montrent qu'il n'y a aucune interaction entre la liaison σ -SiSi et le centre métallique.

Des calculs DFT, ont été menés sur ces complexes en utilisant la même base et les mêmes approximations que précédemment (B3PW91/SDD pour Au et 6-31G** pour les autres atomes). Sur la PES, différents isomères ont été localisés. Le complexe le plus stable est celui sans interaction, le produit d'addition oxydante est 15.7 kcal/mol plus haut en énergie. Les paramètres géométriques obtenus par l'étude de diffraction des rayons-X, sont bien reproduits par les calculs et aucune interaction n'a été trouvée par analyse NBO.

La coordination du ligand **14** sur un fragment AuCl, ne s'accompagne pas de l'addition oxydante de la liaison σ -SiSi sur l'or, et aucune coordination σ du fragment disilane sur le centre métallique n'est observée.

Pour rendre l'or plus électrophile et essayer de provoquer la coordination σ de la liaison σ -SiSi, le chlore est abstrait par traitement du complexe **15** par GaCl₃ pour obtenir le complexe **16** (Schéma 22). Le signal obtenu par RMN ³¹P est fortement déblindé comparativement au complexe **15** (37.0 ppm pour **16** vs 22.0 ppm pour **15**), ce qui indique la cationisation de l'or.

Des monocristaux ont été obtenus à partir d'une solution concentrée de chloroforme, et la structure moléculaire de **16** a été obtenue cristallographiquement.

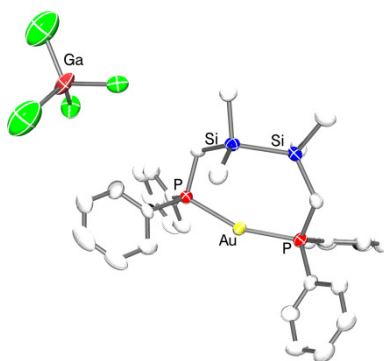


Figure 16 : Structure cristallographique de **16**

L'atome d'or est dicoordiné par les atomes de phosphore. Contrairement à l'arrangement linéaire attendu pour un complexe d'or(I) dicoordiné, l'angle P–Au–P est courbé à l'opposé de la liaison Si–Si (P–Au–P : 159.65(9)°). Le caractère ionique du complexe **16** est confirmé par l'éloignement du contre-anion GaCl₄[–] par rapport au centre métallique (plus courte distance Au...Cl = 6.9129 Å). La longueur de la liaison Si–Si (2.376(4) Å) est certes légèrement allongée par rapport à celle observée dans le complexe **15** mais elle reste tout de même assez courte. Les distances Si–Au (3.441 et 3.491 Å) sont un peu plus courtes que celles du complexe **15** mais restent supérieures à la somme des rayons covalents de plus de 39%. Les paramètres structuraux du complexe **16** restent éloignés de ceux attendus pour un complexe σ. Les calculs DFT menés sur ce composé indiquent que le complexe le plus stable trouvé sur la PES est celui où en NBO aucune interaction entre la liaison σ–SiSi et le centre métallique n'est trouvée. Le produit d'addition oxydante est plus haut en énergie de 12 kcal/mol.

Lors de la coordination du ligand **14** sur l'or, nous avons pu remarquer que l'espaceur méthylène remplissait bien son rôle en évitant le processus d'addition oxydante de la liaison σ–SiSi sur le centre métallique. Cependant, malgré une certaine flexibilité du pont méthylène nous n'avons pas observé de coordination σ de la liaison Si–Si au centre métallique.

b. Sur un fragment de Pd(0)

Le palladium est un métal de transition pouvant facilement subir des processus d'addition oxydante / élimination réductrice, et ceci beaucoup plus favorablement que l'or. Il a été largement utilisé dans les réactions catalytiques de bissilylation.^{18,19} Cependant, lors de la coordination sur l'or, il a été remarqué que le ligand **14** de part son espaceur méthylène défavorise les processus d'addition oxydante du fragment disilane. Avec ces idées en tête, nous nous sommes demandés si la coordination σ de la liaison Si–Si sur le palladium pouvait être observée.

L'étude théorique a été menée en amont de l'étude expérimentale. Le complexe le plus stable localisé sur la PES est celui avec une coordination σ de la liaison Si–Si au centre métallique, dont l'énergie d'interaction trouvée par NBO est de 6.1 kcal/mol. Le produit d'addition oxydante localisé est isoénergétique (plus haut en énergie de 1.3 kcal/mol). Dans

l'optique d'obtenir un complexe σ -SiSi qui mimerait un intermédiaire de la réaction de bissilylation catalysée au palladium, nous nous sommes intéressés à la coordination du ligand **14** sur un fragment de Pd(0).

Le ligand **14** réagit dans le toluène avec le précurseur de Pd(0) Pd(nbd)(am) [nbe = 2,5-norbornadiène et am = anhydride maléique] pour former le complexe **17** (Schéma 23).

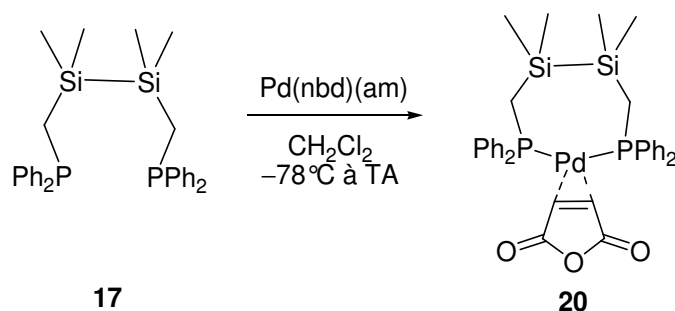


Schéma 23 : Synthèse du complexe **17**

Le signal obtenu par RMN ^{31}P est unique et déblindé (13 ppm pour **17** vs -21.9 ppm pour **14**), il indique la coordination symétrique du ligand au centre métallique. Par RMN ^{29}Si le signal est faiblement blindé (-18.2 ppm pour **17** vs -17.3 ppm pour **14**), il indique une rétention de la liaison σ -SiSi. Des monocristaux ont été analysés par diffraction des rayons-X.

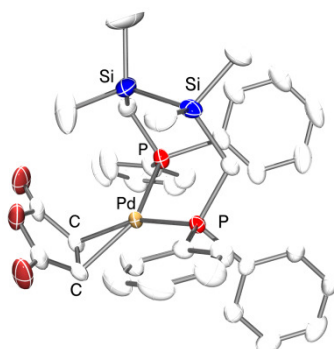


Figure 17 : Structure cristallographique du complexe **17**

Le palladium est coordonné par les deux atomes de phosphores (distances P–Pd = 2.3083(9) et 2.3414(9) Å) et les deux atomes de carbones de la double liaison de l'anhydride maléique (distances C–Pd = 2.106(3) et 2.148(3) Å). Le palladium est tétracoordiné, de géométrie plan carrée distordue ($\alpha\text{PPdP} = 116.32(10)^\circ$ et $\alpha\text{CPdC} = 39.20(14)^\circ$), les deux atomes de phosphore et de carbone sont dans le même plan. La position de la liaison Si–Si au dessus du plan permet d'envisager la possibilité d'une interaction σ . Cependant, l'anhydride maléique qui complète la sphère de coordination du centre métallique empêche la coordination σ de la liaison SiSi. Ce ligand n'est peut être pas assez labile pour pouvoir être décoordiné par la liaison σ –SiSi. La longueur de liaison Si–Si (2.3659(17) Å) est du même ordre de grandeur que celles observées pour les complexes **15** et **16**. Les distances Si–Pd (3.779 et 4.130 Å) excèdent la somme des rayons covalents d'au moins 51%. Une fois de plus, les paramètres structuraux obtenus pour le complexe **17** nous indiquent qu'il n'y a aucune coordination entre la liaison σ –SiSi et le centre métallique.

Le ligand **14** qui semblait être un bon compromis entre flexibilité et longueur de l'espaceur remplit son rôle en évitant le processus d'addition oxydante. Cependant, la coordination σ du fragment disilane n'est pas observée. Ceci peut s'expliquer par une forte contrainte géométrique qui serait induite par la formation d'un pseudo-métallacycle à quatre chaînons.

F. Conclusion

Grâce à l'utilisation de ligands polyfonctionnels dans lesquels un motif disilane est supporté par deux phosphines *via* des espaceurs *ortho*–phénylène, nous avons montré des comportements inusuels et différents de la liaison σ –SiSi sur chaque métal du groupe 11 (Schéma 24). Nous avons mis en évidence le premier complexe σ de cuivre caractérisé structuralement. Le complexe d'argent ne présentant aucune interaction a permis de démontrer que la coordination de la liaison σ –SiSi n'est pas imposée par le ligand. Avec l'or, l'activation de la liaison σ –SiSi va plus loin, et l'addition oxydante se fait, de façon inattendue, très facilement.

Le squelette du ligand *ortho*–phénylène ne nous a pas permis d'observer un complexe de palladium (IV), mais un complexe dimérique phosphine-silyle de palladium (II) a été obtenu. Lors de l'utilisation du ligand où la liaison σ –SiSi est supportée par des phosphines *via* un

espaceur méthylène, aucune activation de la liaison σ -SiSi par le centre métallique n'a été observée. En effet, le processus d'addition oxydante a, comme attendu, été bloqué. Cependant, la coordination de la liaison σ -SiSi a n'a pas non plus été observée.

L'authentification sans aucune ambiguïté de l'addition oxydante de la liaison σ -SiSi avec l'or, typique avec les métaux de transition mais sans aucun précédent avec les métaux du groupe 11, pourrait ouvrir de nouvelles perspectives en synthèse et donne du crédit aux transformations où le cycle redox Au(I)/Au(III) est de plus en plus évoqué pour expliquer les procédés aussi bien stœchiométriques que catalytiques.^{43,92,93} Dans le chapitre suivant, nous avons cherché à savoir à quel point l'addition oxydante sur l'or était généralisable. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la réactivité des complexes d'or(III) bis(silyle) obtenus, à leur évolution mais aussi à leur réactivité vis-à-vis d'alcynes.

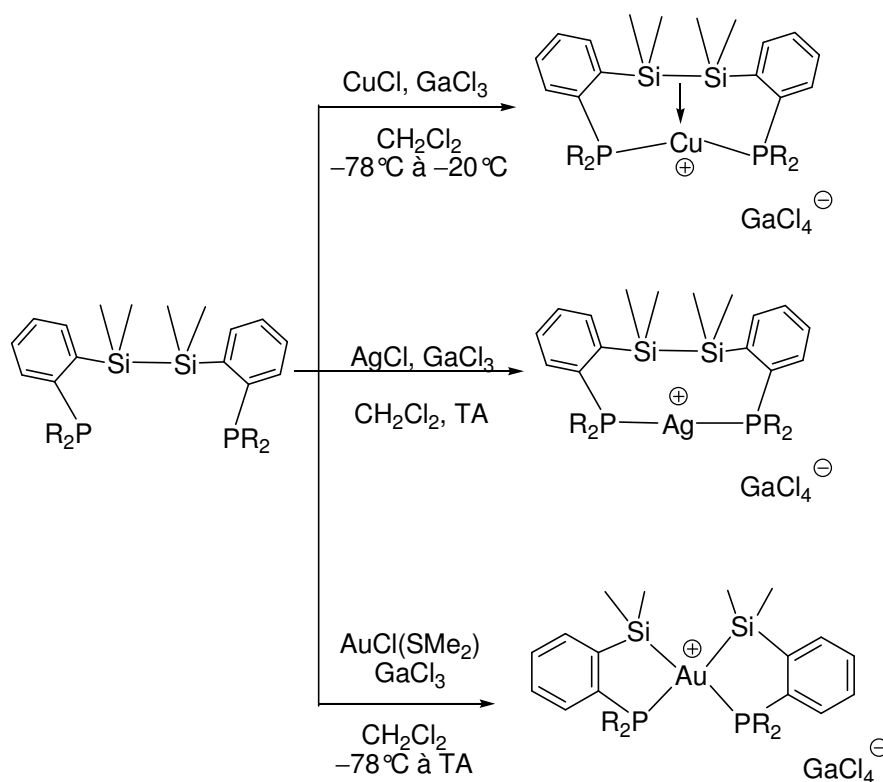


Schéma 24 : Les différents comportements de la liaison σ -SiSi observés avec les métaux du groupe 11

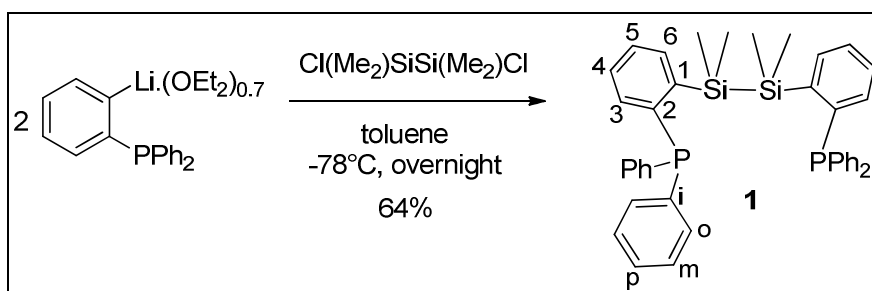
Références

1. Coinage metals in organic synthesis special issue *Chem.Rev.* **2008**, *108*, 2793.
2. Maier, L.; Diel, P. J.; Tebby, C.; *Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data*; CRC Press, Boca Raton FL ed.; **1991**; Vol. chapter 6.
3. Fuerstner, A.; Weidmann, H. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 15.
4. Wiberg, N.; Schuster, H.; Simon, A.; Peters, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 79.
5. Watanabe, H.; Kato, M.; Okawa, T.; Nagai, Y.; Goto, M. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, 225.
6. Weidenbruch, M. *Comments Inorg. Chem.* **1986**, *5*, 247.
7. Schmidbaur, H.; Bublak, W.; Huber, B.; Reber, G.; Mueller, G. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1108.
8. Cordero, B.; Gomez, V.; Platero-Prats, A. E.; Reyes, M.; Echeverria, J.; Cremades, E.; Barragan, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
9. Ribas, X.; Calle, C.; Poater, A.; Casitas, A.; Gomez, L.; Xifra, R.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J.; Schweiger, A.; Mitrikas, G.; Solà, M.; Llobet, A.; Stack, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12299.
10. Castro, M.; Cruz, J.; Lopez-Sandoval, H.; Barba-Behrens, N. *Chem. Commun.* **2005**, 3779.
11. Thakur, T. S.; Desiraju, G. R. *Chem. Commun.* **2006**, 552.
12. Kubas, G. J. *Metal dihydrogen and sigma-bond complexes*; Kluwer Academic/Plenum ed.; New York, **2001**.
13. Crabtree, R. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32*, 789.
14. Bercaw, J. E.; Labinger, J. A. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 6899.
15. Silvi, B.; Savin, A. *Nature* **1994**, *371*, 683.
16. Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
17. Sharma, H. K.; Pannell, K. H. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1351.
18. Suginome, M.; Ito, Y. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3221.
19. Beletskaya, I.; Moberg, C. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2320.
20. Nikonov, G. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1335.
21. Chen, W.; Shimada, S.; Tanaka, M. *Science* **2002**, *295*, 308.
22. Aullon, G.; Lledos, A.; Alvarez, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1956.
23. Sherer, E. C.; Kinsinger, C. R.; Kormos, B. L.; Thompson, J. D.; Cramer, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1953.
24. Nikonov, G. I.; Vyboishchikov, S. F.; Kuzmina, L. G.; Howard, J. A. K. *Chem. Commun.* **2002**, 568.
25. Boyle, R. C.; Pool, D.; Jacobsen, H.; Fink, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9054.
26. Lipshutz, B. H.; Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2793.
27. Lillo, V.; Frutos, M. R.; Ramirez, J.; Braga, A. A. C.; Maseras, F.; Mar, D. R.; Perez, P. J.; Fernandez, E. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2614.
28. Ishiyama, T.; Miyauchi, N. *Chem. Rec.* **2004**, *3*, 271.
29. Casitas, A.; King, A. E.; Parella, T.; Costas, M.; Stahl, S. S.; Ribas, X. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 326.
30. Gilson, M. K.; Sharp, K. A.; Honig, B. H. *J. Comput. Chem.* **1988**, *9*, 327.
31. Voir partie expérimentale
32. Voir partie expérimentale
33. Gilges, H.; Kickelbick, G.; Schubert, U. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 57.
34. Murakami, M.; Yoshida, T.; Ito, Y. *Organometallics* **1994**, *13*, 2900.
35. Sircoglou, M.; Bontemps, S.; Mercy, M.; Saffon, N.; Takahashi, M.; Bouhadir, G.; Maron, L.; Bourissou, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8583.
36. Gualco, P.; Lin, T. P.; Sircoglou, M.; Mercy, M.; Ladeira, S.; Bouhadir, G.; Perez, L. M.; Amgoune, A.; Maron, L.; Gabbaï, F. P.; Bourissou, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9892.
37. Meyer, J.; Willnecker, J.; Schubert, U. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 223.
38. Meyer, J.; Piana, H.; Wagner, H.; Schubert, U. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 791.
39. Suginome, M.; Ito, Y. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1998**, 1925.
40. Braunschweig, H.; Gross, M.; Radacki, K.; Rothgangel, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9979.
41. Klinkhammer, K. W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1217.
42. Klinkhammer, K. W.; Klett, J.; Xiong, Y.; Yao, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3417.
43. Wilfling, M.; Klinkhammer, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3219.
44. Gorin, D. J.; Toste, F. D. *Nature* **2007**, *446*, 395.
45. Pykkö, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412.
46. Schwerdtfeger, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7261.
47. Schwerdtfeger, P.; Boyd, P. D. W.; Brienne, S.; Burrell, A. K. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3411.

48. Gonzalez-Arellano, C.; Abad, A.; Corma, A.; Garcia, H.; Iglesias, M.; Sanchez, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1536.
49. Lauterbach, T.; Livendahl, M.; Rosellon, A.; Espinet, P.; Echavarren, A. M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3006.
50. Corma, A.; Juarez, R.; Boronat, M.; Sanchez, F.; Iglesias, M.; Garcia, H. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1446.
51. Stephen, A.; Hashmi, K.; Hutchings, G. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896.
52. Hashmi, A. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180.
53. Li, Z.; Brouwer, C.; He, C. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239.
54. Arcadi, A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266.
55. Jimenez-Nunez, E.; Echavarren, A. M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326.
56. Gorin, D. J.; Sherry, B. D.; Toste, F. D. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351.
57. Fuerstner, A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3208.
58. Hashmi, A. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5232.
59. Hashmi, A. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5232.
60. Tamaki, A.; Kochi, J. K. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, C81-C84.
61. Tamaki, A.; Kochi, J. K. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, C39-C42.
62. Tamaki, A.; Kochi, J. K. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, 411.
63. Tamaki, A.; Kochi, J. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2620.
64. Scott, V. J.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **2010**, *29*, 4090.
65. Mankad, N. P.; Toste, F. D. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 72.
66. Schneider, D.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *Dalton Trans.* **2004**, 1995.
67. Schneider, D.; Schuster, O.; Schmidbaur, H. *Dalton Trans.* **2005**, 1940.
68. de Frémont, P.; Singh, R.; Stevens, E. D.; Petersen, J. L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2007**, *26*, 1376.
69. Bachman, R. E.; Bodolosky-Bettis, S. A.; Pyle, C. J.; Gray, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14303.
70. Hopkinson, M. N.; Gee, A. D.; Gouverneur, V. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8248.
71. Hoffmann, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1982**, *21*, 711.
72. Johnson, A.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, *9*, 1175.
73. Johnson, A.; Puddephatt, R. J. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *85*, 115.
74. Gonzalez-Arellano, C.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sanchez, F. *J. Catal.* **2006**, *238*, 497.
75. Li, P.; Wang, L.; Wang, M.; You, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5946.
76. Partyka, D. V.; Zeller, M.; Hunter, A. D.; Gray, T. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 8188.
77. Shi, Y.; Ramgren, S. D.; Blum, S. A. *Organometallics* **2009**, *28*, 1275.
78. Shi, Y.; Roth, K. E.; Ramgren, S. D.; Blum, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18022.
79. Hashmi, A. S.; Lothschuetz, C.; Doepp, R.; Rudolph, M.; Ramamurthi, T. D.; Rominger, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 8243.
80. Sehnal, P.; Taylor, R. J. K.; Fairlamb, I. J. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 824.
81. Muniz, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9412.
82. Xu, L. M.; Li, B. J.; Yang, Z.; Shi, Z. J. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 712.
83. Racowski, J.; Sanford, M. Carbon-Heteroatom Bond-Forming Reductive Elimination from Palladium(IV) Complexes. In *Higher Oxidation State Organopalladium and Platinum Chemistry*, 503 ed.; Carty, A. J., Ed.; Springer Berlin / Heidelberg: **2011**; pp 61-84.
84. Lee, T.; Kim, S.; Kong, M. S.; Kang, S. O.; Ko, J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, *23*, 845.
85. Chatt, J.; Eaborn, C.; Ibekwe, S. D. *Chem. Commun.* **1966**, 700.
86. Holmes-Smith, R. D.; Stobart, S. R.; Cameron, T. S.; Jochem, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 937.
87. Grundy, S. L.; Holmes-Smith, R. D.; Stobart, S. R.; Williams, M. A. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3333.
88. Murakami, M.; Yoshida, T.; Kawanami, S.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6408.
89. Corey, J. Y. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863.
90. Schore, N. E.; LaBelle, B. E. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2306.
91. Tobisu, M.; Kita, Y.; Ano, Y.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15982.
92. Skouta, R.; Li, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1117.
93. Zhang, G.; Peng, Y.; Cui, L.; Zhang, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3112.

Partie expérimentale et théorique

Synthesis of Diphosphine-disilane ligand **1**



***The same atom numbering has been used for the ligand **1** and the other compound. ***

A solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 4.8 mL, 7.7 mmol) was added at -40°C to a solution of 1-bromo-2-diphenylphosphinobenzene (2.50 g, 7.4 mmol) in diethyl ether (4 mL). The solution was allowed to warm to room temperature for 1 hour. The solution was then cooled at -40°C and the supernatant was filtered-off, the residue was dried under vacuum to give a white solid. The *o*-lithiated triphenylphosphine was thereby obtained in 75% yield as a diethyl ether solvate. A solution of 1,2-dichlorotetramethyldisilane $\text{Cl}(\text{Me}_2)\text{SiSi}(\text{Me}_2)\text{Cl}$ (489 μL , 2.60 mmol) in toluene (5 mL) was added drop wise to a solution of the *o*-lithiated triphenylphosphine (1.77 g, 5.50 mmol) in toluene (10 mL) at -78°C . The solution was allowed to warm slowly to room temperature overnight. The volatiles were removed under vacuum, and the product was extracted from the salts with diethylether (3 x 20 mL). The filtrate was concentrated to 10 mL, stored at -30°C overnight and the resulting white precipitate was washed with cold ether (2 x 1 mL). The filtrate was recrystallized twice from pentane at -30°C . Ligand **1** was isolated as a white powder (1.06 g, 64% yield).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 161.9 MHz, 298 K) : $\delta = -9.5$ (s).

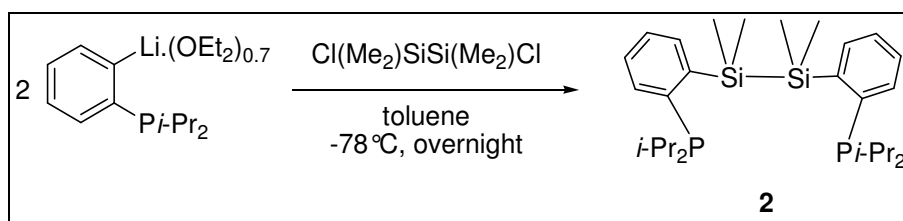
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 59.6 MHz, 298 K): $\delta = -21.2$ (AA'X, $N = 12$ Hz).

^1H NMR (C_6D_6 , 400 MHz, 298 K) : $\delta = 7.93$ (m, 2H ; H_3), 7.33 (m, 2H ; H_6), 7.16 (m, 4H ; H_4 and H_5), 7.11 (m, 20H ; H_o , H_m and H_p), 0.72 (s, 12H ; SiCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 100 MHz, 298 K) : $\delta = 149.5$ (dd, $^2J_{\text{C-P}} = 51.0$ Hz, $^5J_{\text{C-P}} = 2.7$ Hz ; C_1), 142.9 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 6.6$ Hz ; C_2), 138.4 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 11.4$ Hz ; C_i), 135.7 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 17.7$ Hz ; C_3), 135.3 (s ; C_6), 133.3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 18.1$ Hz ; C_o), 129.2 (s ; C_p), 128.6 (s ; C_5), 128.3 (AA'X, $N = 3.1$ Hz ; C_m), 127.9 (s ; C_4), 0.5 (AA'X, $N = 7.0$ Hz ; SiCH_3).

HRMS (ESI⁺) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+ = \text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{P}_2\text{Si}_2^+$: 639.2222, found: 639.2203.

Synthesis of Diphosphine-disilane ligand **2**



A solution of $\text{Cl}(\text{Me}_2)\text{SiSi}(\text{Me}_2)\text{Cl}$ (898 μL , 4.82 mmol) in toluene (5 mL) was added drop wise to a solution of the *o*-lithiated diisopropylphenylphosphine (2.55g, 10.10 mmol) in toluene (10 mL) at -78°C . The solution was allowed to warm slowly to room temperature during 4h, after which the volatiles were removed under vacuum, and the product was extracted from the salts with pentane (3 x 15 mL). The filtrate was concentrated to 5 mL, stored at -30°C overnight and the resulting white precipitate was washed with cold pentane (2 x 1 mL). The filtrate is crystallised 3 times from pentane at -30°C . The ligand **2** was isolated as a white powder (1.74 g, 72% yield).

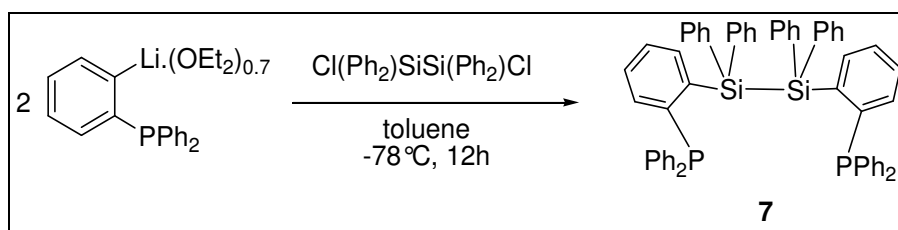
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 202.5 MHz, 298 K) : $\delta = 1.86$ (s).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 99.3 MHz, 298 K): $\delta = -19.6$ (dd, $^3J_{\text{Si-P}} = 13.9$ Hz, $^4J_{\text{Si-P}} = 4.0$ Hz).

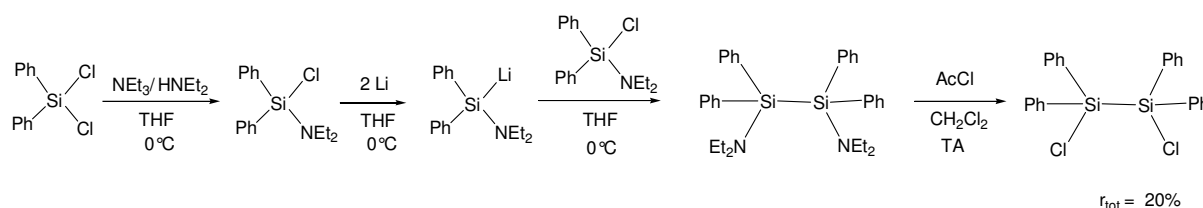
^1H NMR (C_6D_6 , 500 MHz ; 298 K): $\delta = 7.73$ (m, 2H ; H_6), 7.50 (m, 2H ; H_3), 7.11 (m, 4H ; H_4 and H_5), 1.80 (sept d, $^2J_{\text{H-P}} = 2.0$ Hz ; $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 2H ; CHCH_3), 1.08 (dd, $^2J_{\text{H-P}} = 13.1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 12H ; CHCH_3), 0.79 (s, 12H ; SiCH_3), 0.74 (dd, $^3J_{\text{H-P}} = 13.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 12H ; CHCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 125.8 MHz, 301 K): $\delta = 149.3$ (d, $^1J_{\text{C-P}} = 47.4$ Hz ; C_2), 145.1 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 13.9$ Hz ; C_1), 136.2 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 9.4$ Hz ; C_6), 131.8 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 1.7$ Hz ; C_3), 128.1 (s ; C_{arom}), 127.8 (s ; C_{arom}), 26.3 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 14.4$ Hz ; CHCH_3), 21.0 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 13.6$ Hz ; CHCH_3), 20.1 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 16.9$ Hz ; CHCH_3), 1.8 (m ; SiCH_3).

Synthesis of Diphosphine-disilane ligand **7**



The precursor of the ligand was synthesized by a multi-step reaction described in the literature.



Treatment of Ph_2SiCl_2 by amine allowed preparing the monoprotected chlorosilane.ⁱ This compound reacts with lithium in order to attempt the coupled disilane product.ⁱⁱ The deprotection of this compound with acetylchloride allowed to the isolation of 1,2-Bis(chloro)-1,2-tétraphényldisilane.ⁱⁱⁱ

A solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 1.8 mL, 2.9 mmol) was added at -40°C to a solution of 1-bromo-2-diphenylphosphinobenzene (900 mg, 2.7 mmol) in diethyl ether (6 mL). The solution was allowed to warm to room temperature for 1 hour. The solution was then cooled at -40°C and the supernatant was filtered-off, the residue was dried under vacuum to give a white solid. The *o*-lithiated triphenylphosphine was thereby obtained in 88% yield as a diethyl ether solvate. A solution of 1,2-dichlorotetramethyldisilane $\text{Cl}(\text{Ph}_2)\text{SiSi}(\text{Ph}_2)\text{Cl}$ (3, 0.84 mmol) in toluene (5 mL) was added drop wise to a solution of the *o*-lithiated triphenylphosphine (786 mg, 2.4 mmol) in toluene (10 mL) at -78°C . The solution was allowed to warm to room temperature and heat at 40°C overnight. The volatiles were removed under vacuum, and the product was extracted from the salts with diethylether (3 x 20 mL). The filtrate was concentrated to 10 mL, stored at -30°C overnight and the resulting white precipitate was washed with cold ether (2 x 1 mL). The Ligand **1** was isolated as a white powder (680 mg, 32% yield).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 202.5 MHz, 298 K) : $\delta = -12.0$ (s).

ⁱ Tsuji, H.; Fukazawa, A.; Yamaguchi, S.; Toshimitsu, A.; Tamao, K. *Organometallics* **2004**, 23, 3375.

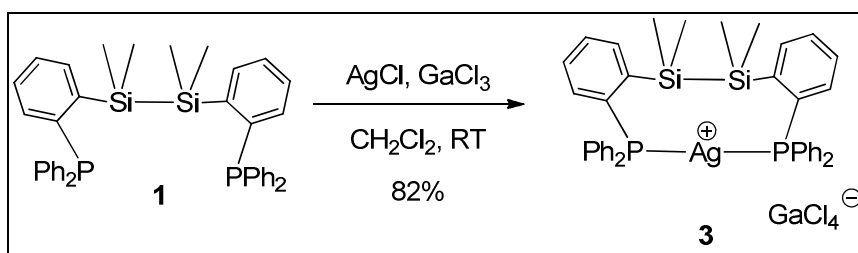
ⁱⁱ Tamao, K.; Kawachi, A.; Nakagawa, Y.; Ito, Y. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 473, 29.

ⁱⁱⁱ Tacke, R.; Heermann, J.; Penka, M.; Richter, I.; Wagner, B. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2002**, 57, 731.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 99.3 MHz, 298 K): $\delta = -20.8$ (dd, $^3J_{\text{Si-P}} = 15.8$ Hz, $^4J_{\text{Si-P}} = 3.8$ Hz).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K): $\delta = 7.75$ (m, 2H ; H_{arom}), 7.55 (m, 2H ; H_{arom}), 7.49 (m, 2H ; H_{arom}), 7.31 (m, 12H ; H_{arom}), 7.22 (m, 6H ; H_{arom}), 7.13 (m, 6H ; H_{arom}), 7.04 (m, 6H ; H_{arom}), 6.95 (m, 6H ; H_{arom}), 6.55 (m, 6H ; H_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75.4 MHz, 298 K): $\delta = 142.4$ (m ; C_{arom}), 138.0 (m ; C_{arom}), 137.4 (d; $J_{\text{C-P}} = 3.2$ Hz ; C_{arom}), 135.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.1$ Hz ; C_{arom}), 135.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.9$ Hz ; C_{arom}), 133.5 (m ; C_{arom}), 133.1 (AA'X, $N = 11.1$ Hz ; C_{arom}), 128.3 (s ; C_{arom}), 128.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 1.7$ Hz ; C_{arom}), 128.0 (s ; C_{arom}), 127.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 0.9$ Hz ; C_{arom}), 127.6 (s ; C_{arom}), 127.5 (s ; C_{arom}), 127.0 (s ; C_{arom}).

Synthesis of silver complex **3**

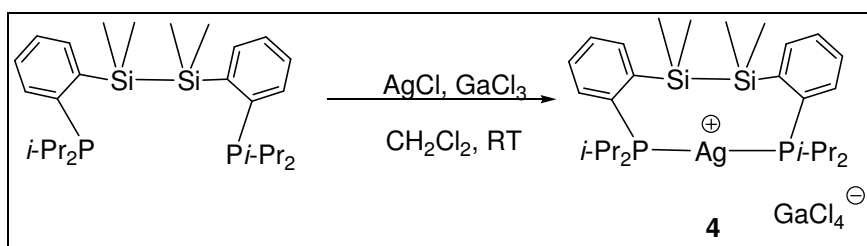
In the glovebox, a solution of GaCl_3 (13.9 mg, 0.08 mmol) in dichloromethane (1 mL) was added to a suspension of AgCl (11.2 mg, 0.08 mmol) in dichloromethane (1 mL) and stirred for 2 hours at room temperature. To this suspension a solution of **1** (50 mg, 0.08 mmol) in dichloromethane (1 mL) was added. The solution was stirred for 4 hours at room temperature. The solution was filtrated through celite and the volatiles were removed under vacuum. Complex **3** was isolated as a white powder (67.3 mg, 82% yield). Colorless crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a dichloromethane/pentane solution at -30°C . $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.9 MHz, 298 K) : $\delta = 9.1$ (dd, $^1J_{\text{P}^{109}\text{Ag}} = 572.2$ Hz, $^1J_{\text{P}^{107}\text{Ag}} = 495.8$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K) : $\delta = -21.7$ (td, $^3J_{\text{Si-P}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{Si-Ag}} = 2.5$ Hz).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K) $\delta = 7.79$ (m, 2H ; H_3 or H_6), 7.58 (m, 6H ; H_4 or H_5 , H_p), 7.53 (m, 8H ; H_m), 7.40 (m, 2H ; H_4 or H_5), 7.38 (m, 8H ; H_o), 7.20 (m, 2H ; H_3 or H_6), 0.47 (s, 12H ; SiCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100 MHz, 298 K) : $\delta = 143.4$ (AA'X, $N = 15.5$ Hz ; C_1), 136.4 (AA'X, $N = 8.0$ Hz ; C_3 or C_6), 135.4 (m ; C_3 or C_6), 134.1 (m ; C_2), 133.8 (m ; C_o), 131.8 (s ; C_p), 131.1 (s ; C_4 or C_5), 130.2 (AA'X, $N = 5.3$ Hz ; C_5 or C_4), 129.9 (AA'X, $N = 5.4$ Hz ; C_m), 128.7 (AA'X, $N = 22.5$ Hz ; C_i), 2.7 (s ; SiCH_3).

HRMS (ESI^+) calcd for $[\text{M-GaCl}_4]^+ = \text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Si}_2\text{Ag}^+$: 745.1195, found: 745.1216.

Synthesis of silver complex **4**

In the glovebox, a solution of GaCl₃ (13.9 mg, 0.08 mmol) in dichloromethane (1 mL) was added to a suspension of AgCl (11.2 mg, 0.08 mmol) in dichloromethane (1mL) and stirred 2h at room temperature. To this suspension a solution of **2** (40.2 mg, 0.08mmol) in dichloromethane (1mL) was added. The solution was stirred during 4h at room temperature. The solution was filtrated throughout Celite and after which the volatiles were removed under vacuum. The complex **4** was isolated as a white powder (67.3 mg, 82% yield). Colorless crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from dichloromethane/pentane solution at room temperature.

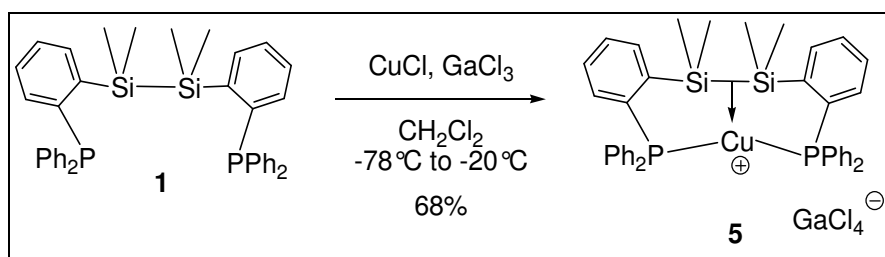
³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 121.4 MHz, 298 K) : δ = 36.1 (dd, $^1J_{P^{109}Ag}$ = 529 Hz, $^1J_{P^{107}Ag}$ = 458 Hz).

²⁹Si{¹H} NMR (CDCl₃, 75.4 MHz, 298 K): δ = -22.8 (d, $^3J_{Si-P}$ = 8.1 Hz, $^4J_{Si-Ag}$ = 3.2 Hz).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K): δ = 8.30 (m, 2H ; H_{arom}), 7.76 (m, 2H ; H_{arom}), 7.63 (m, 2H ; H_{arom}), 7.50 (m, 2H ; H_{arom}), 2.87 (m, 4H ; CHCH₃), 1.70 (dd, , 12H, $^2J_{H-P}$ = 17.0 Hz, $^3J_{H-H}$ = 7.4 Hz ; CHCH₃), 1.27 (dd, 12H, $^3J_{H-P}$ = 16.3 Hz, $^3J_{H-H}$ = 7.4 Hz ; CHCH₃), 0.61 (s, 12H ; SiCH₃).

¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 59.6 MHz, 298 K): δ = 143.6 (AA'X, N = 27.9 Hz ; C₁), 140.7 (d, $^2J_{C-P}$ = 21.7 Hz ; C_{arom}), 137.1 (AA'X, N = 5.5 Hz ; C_{arom}), 132.7 (d, $^2J_{C-P}$ = 5.2 Hz ; C_{arom}), 131.4 (s ; C_{arom}), 129.8 (AA'X; N = 15.2 Hz ; C₂), 26.5 (d, $^1J_{C-P}$ = 22.7 Hz ; CHCH₃), 20.0 (s ; CHCH₃), 19.1 (s ; CHCH₃), 2.3 (s ; SiCH₃).

Synthesis of copper σ -complex **5**



A solution of GaCl_3 (13.8 mg, 0.08 mmol) in dichloromethane (1 mL) was added to a suspension of CuCl (7.8 mg, 0.08 mmol) in dichloromethane (1 mL) and stirred for 2 hours at room temperature. To this suspension a solution of **1** (50 mg, 0.08 mmol) in dichloromethane (1 mL) was added at -78°C . The solution was allowed to warm slowly to -20°C . The volatiles were removed under vacuum. Complex **5** was isolated as a white powder (49.6 mg, 68% yield). Colorless crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a dichloromethane/pentane solution at -60°C (m.p. = 110.9°C).

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.9 MHz, 223 K) : δ = 5.2 (s).

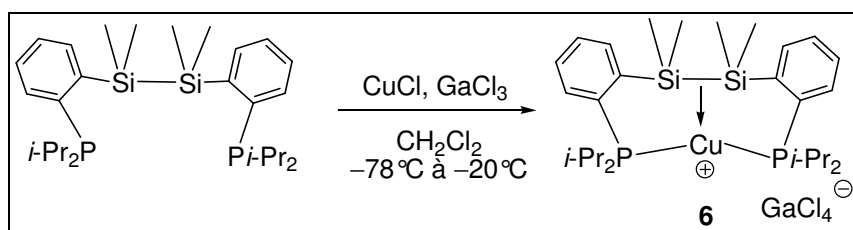
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 79.5 MHz, 223 K) : δ = -23.5 (t, $^3J_{\text{Si-P}}$ = 12.0 Hz).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K) : δ = 7.82 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.3 Hz ; H_3 or H_6), 7.70 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.5 Hz ; H_4 or H_5), 7.61 (m, 6H ; H_4 or H_5 , H_p), 7.49 (t, 8H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.6 Hz ; H_m), 7.44 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8.3 Hz ; H_3 or H_6), 7.31 (m, 8H ; H_o), 0.60 (s, 12H ; SiCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100 MHz, 298 K) : δ = 143.4 (AA'X, N = 19.3 Hz ; C_1), 136.4 (AA'X, N = 8.9 Hz ; C_3 or C_6), 135.0 (s ; C_3 or C_6), 134.3 (AA'X, N = 25.0 Hz ; C_2), 133.3 (AA'X, N = 7.0 Hz ; C_o), 132.4 (s ; C_4), 132.2 (s ; C_p), 131.1 (AA'X, N = 3.4 Hz ; C_5), 130.0 (AA'X, N = 5.3 Hz ; C_m), 127.9 (AA'X, N = 23.1 Hz ; C_i), 2.3 (s ; SiCH_3).

HRMS (ESI^+) calcd for $[\text{M-GaCl}_4+\text{H}_2\text{O}]^+ = \text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{OP}_2\text{Si}_2\text{Cu}^+$: 719.1545, found: 719.1549.

Synthesis of copper σ -complex **6**



A solution of **2** (55 mg, 0.11 mmol) in dichloromethane (1 mL) was added to a suspension of CuCl (10.8 mg, 0.11 mmol) in dichloromethane (1 mL) at -78°C , the solution was allowed to warm slowly to -10°C . After 30 min at -10°C , a solution of GaCl_3 (19.4 mg, 0.11 mmol) was added, the solution was allowed to warm slowly to room temperature, after which the volatiles were removed under vacuum. The complex **6** was isolated as a white powder (61.5 mg, 72% yield).

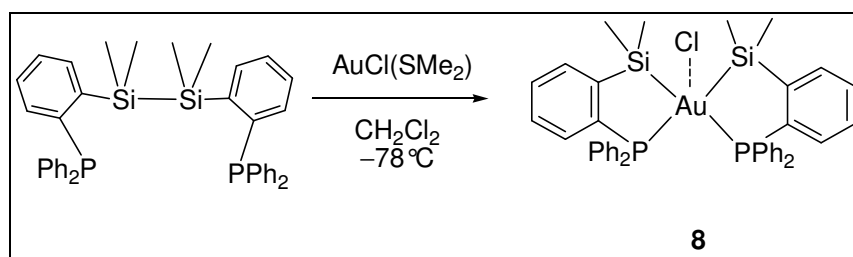
$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.4 MHz, 298 K): $\delta = 21.3$ (s).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K): $\delta = -25.8$ (t, $^2J_{\text{Si-P}} = 9.0$ Hz).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K): $\delta = 7.72$ (m, 2H ; H_{arom}), 7.67 (m, 2H ; H_{arom}), 7.62 (m, 4H ; H_{arom}), 2.59 (m, 4H ; CHCH_3), 1.46 (m, 12H ; CHCH_3), 1.34 (m, 12H ; CHCH_3), 0.65 (s, 12H ; SiCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K): $\delta = 142.9$ (AA'X, $N = 29.4$ Hz ; C_1), 136.6 (AA'X, $N = 16.5$ Hz ; C_{arom}), 135.1 (AA'X, $N = 20.1$ Hz ; C_2), 132.3 (s ; C_{arom}), 131.5 (s ; C_{arom}), 130.3 (AA'X; $N = 6.0$ Hz ; C_{arom}), 25.9 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 13.1$ Hz ; CHCH_3), 19.1 (s ; CHCH_3), 14.9 (s ; CHCH_3), 3.2 (s ; SiCH_3).

Synthesis of bis(silyl) gold(III) complex **8**



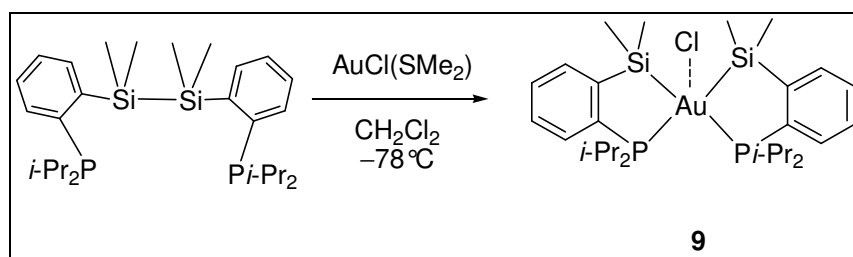
A solution of **1** (32 mg, 0.05 mmol) in dichloromethane- d_2 (0.4 mL) was added in NMR tube to a suspension of $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ (14.7 mg, 0.05 mmol) in dichloromethane (0.2 mL) at -78°C . NMR analysis was recorded directly at -60°C .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 161.9 MHz, 213 K): $\delta = 62.0$ (s).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 79.5 MHz, 213 K): $\delta = 33.7$ (dd, $^2J_{\text{Si-P}} = 121.1$ Hz, $^2J_{\text{Si-P}} = 9.4$ Hz),

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 213 K): $\delta = 7.87$ (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz ; H_3 or H_6), 7.65 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz ; H_4 or H_5), 7.49 (m, 6H ; H_4 or H_5 , H_p), 7.40 (m, 2H ; H_3 or H_6), 7.28 (t, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz ; H_m), 6.83 (m, 8H ; H_o), 0.74 (d, 12H, $^3J_{\text{H-P}} = 2.6$ Hz ; SiCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz, 213 K): $\delta = 153.8$ (AA'X, $N = 32.17$ Hz ; C_1 or C_2), 135.4 (AA'X, $N = 31.9$ Hz ; C_1 or C_2), 134.5 (m ; C_3 or C_6), 133.2 (AA'X, $N = 16.9$ Hz ; C_o), 132.8 (s ; C_3 or C_6), 132.6 (s ; C_4 or C_5), 132.3 (s ; C_p), 131.3 (m ; C_5 or C_4), 129.4 (AA'X, $N = 5.3$ Hz ; C_m), 128.2 (AA'X, $N = 26.9$ Hz ; C_i), 3.4 (AA'X, $N = 3.5$ Hz ; SiCH_3).

Synthesis of bis(silyl) gold(III) complex **9**

A solution of **2** (25 mg, 0.05 mmol) in dichloromethane- d_2 (0.4 mL) was added in NMR tube to a suspension of $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ (14.7 mg, 0.05 mmol) in dichloromethane (0.2 mL) at -78°C . NMR analysis was recorded directly at -60°C .

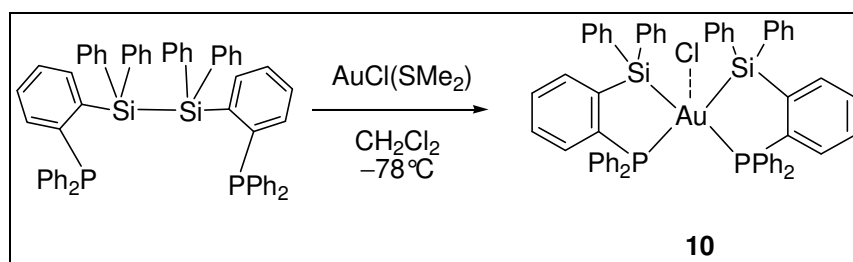
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.9 MHz, 233 K): $\delta = 86.7$ (s).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 79.5 MHz, 233 K): $\delta = 36.9$ (dd, $^2J_{\text{Si-P}} = 112.8$ Hz, $^2J_{\text{Si-P}} = 8.4$ Hz).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, 233 K): $\delta = 7.81$ (m, 2H ; H_6), 7.79 (m, 2H ; H_3), 7.68 (m, 2H ; H_5), 7.60 (m, 2H ; H_4) 3.02 (m, 4H ; CHCH_3), 1.22 (dd, $^2J_{\text{H-P}} = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz ; 12H ; CHCH_3), 1.08 (dd, $^3J_{\text{H-P}} = 18.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz ; 12H ; CHCH_3), 0.66 (d, 12H, $^4J_{\text{H-P}} = 2.5$ Hz ; SiCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz, 233 K): $\delta = 155.9$ (dd, $^2J_{\text{C-P}} = 48.6$ Hz, $^3J_{\text{C-P}} = 7.6$ Hz ; C_1), 134.4 (AA'X, $N = 23.2$ Hz ; C_6), 132.4 (s ; C_5), 132.5 (s ; C_3), 130.4 (dd, $^1J_{\text{C-P}} = 50.0$ Hz, $^3J_{\text{C-P}} = 7.1$ Hz ; C_2), 130.3 (AA'X, $N = 6.4$ Hz ; C_4), 28.8 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 19.2$ Hz ; CHCH_3), 19.7 (s ; CHCH_3), 18.9 (s ; CHCH_3), 17.9 (s ; CHCH_3), 3.7 (m ; SiCH_3).

Synthesis of bis(silyl) gold(III) complex **10**



A solution of **7** (32 mg, 0.05 mmol) in dichloromethane- d_2 (0.4 mL) was added in NMR tube to a suspension of $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ (14.7 mg, 0.05 mmol) in dichloromethane (0.2 mL) at -78°C . NMR analysis was recorded directly at -60°C

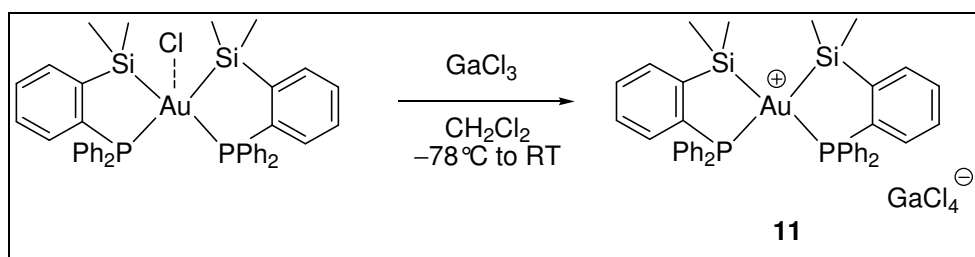
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.9 MHz, 233 K): $\delta = 64.9$ (s).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 79.5 MHz, 233 K): $\delta = 28.9$ (dd, $^2J_{\text{Si-P}} = 125.1$ Hz, $^2J_{\text{Si-P}} = 10.5$ Hz).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, 233 K): $\delta = 7.50$ (m, 10H; H_{arom}), 7.41 (m, 2H; H_{arom}), 7.34 (m, 4H; H_{arom}), 7.23 (m, 8H; H_{arom}), 7.07 (m, 8H; H_{arom}), 6.80 (m, 16H; H_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz, 233 K): $\delta = 151.9$ (dd, $J_{\text{C-P}} = 58.6$ Hz, $J_{\text{C-P}} = 4.7$ Hz; C_{arom}), 136.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.6$ Hz; C_{arom}), 136.5 (s; C_{arom}), 135.8 (s; C_{arom}), 133.7 (AA'X, $N = 3.3$ Hz; C_{arom}), 133.0 (AA'X, $N = 6.1$ Hz; C_4), 132.7 (s; C_{arom}), 132.7 (s; C_{arom}), 132.5 (s; C_{arom}), 131.7 (AA'X, $N = 3.7$ Hz; C_{arom}), 130.3 (s; C_{arom}), 129.6 (AA'X, $N = 5.4$ Hz; C_{arom}), 127.9 (s; C_{arom}), 127.3 (dd, $J_{\text{C-P}} = 50.1$ Hz, $J_{\text{C-P}} = 3.8$ Hz; C_2).

Synthesis of bis(silyl) gold(III) complex **11**



A solution of **1** (64 mg, 0.10 mmol) in dichloromethane (1 mL) was added to a suspension of $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ (29.4 mg, 0.10 mmol) in dichloromethane (1 mL) at -78°C . GaCl_3 (17.6 mg, 0.10 mmol) was then added and the solution was allowed to warm slowly to room temperature. The volatiles were removed under vacuum, and complex **11** was isolated as a white powder (68.9 mg, 81% yield, mp = 103°C). Colorless crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a dichloromethane/diethylether solution at room temperature.

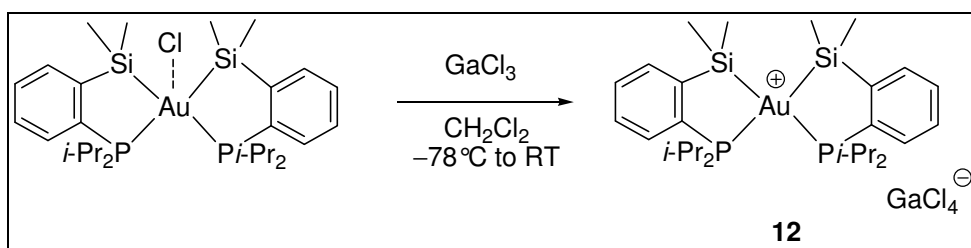
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 121.4 MHz, 298 K): δ = 62.9 (s).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 59.6 MHz, 298 K): δ = 34.4 (dd, $^2J_{\text{Si-P}}$ = 121.0 and 9.2 Hz).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K): δ = 7.87 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.5 Hz ; H_3 or H_6), 7.65 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.1 Hz ; H_4 or H_5), 7.49 (m, 6H ; H_4 or H_5 , H_p), 7.40 (m, 2H ; H_3 or H_6), 7.28 (t, 8H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.3 Hz ; H_m), 6.83 (m, 8H ; H_o), 0.74 (d, 12H, $^3J_{\text{H-P}}$ = 2.6 Hz ; SiCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75.4 MHz, 298 K): δ = 153.8 (AA'X, N = 32.17 Hz ; C_1 or C_2), 135.4 (AA'X, N = 31.9 Hz ; C_1 or C_2), 134.5 (m ; C_3 or C_6), 133.2 (AA'X, N = 16.9 Hz ; C_o), 132.8 (s ; C_3 or C_6), 132.6 (s ; C_4 or C_5), 132.3 (s ; C_p), 131.3 (m ; C_5 or C_4), 129.4 (AA'X, N = 5.3 Hz ; C_m), 128.2 (AA'X, N = 26.9 Hz ; C_i), 3.4 (AA'X, N = 3.5 Hz ; SiCH_3).

HRMS (ESI^+) calcd for $[\text{M-GaCl}_4]^+ = \text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Si}_2\text{Au}^+$: 835.1809, found: 835.1807.

Synthesis of bis(silyl) gold(III) complex **12**

A solution of **7** (50 mg, 0.10 mmol) in dichloromethane (1 mL) was added to a suspension of AuCl(SMe₂) (29.4 mg, 0.10 mmol) in dichloromethane (1 mL) at -78°C . After 10 min a solution of GaCl₃ (17.6 mg, 0.10 mmol) was added to the solution. The solution was allowed to warm slowly to room temperature, after which the volatiles were removed under vacuum.

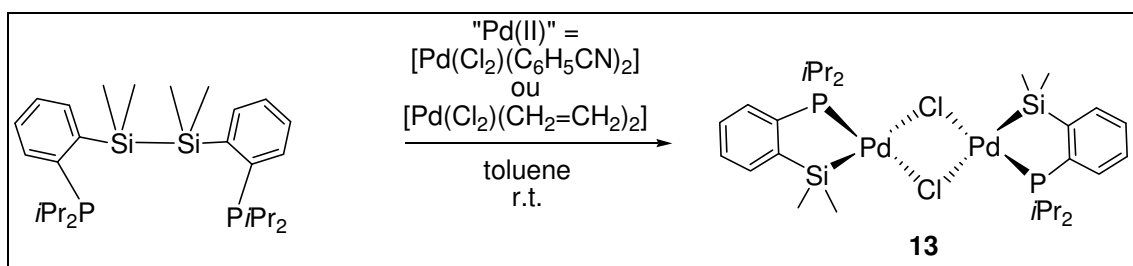
³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 121.4 MHz, 298 K): δ = 87.8 (s).

²⁹Si{¹H} NMR (CDCl₃, 75.4 MHz, 298 K): δ = 36.7 (dd, ²J_{Si-P} = 113.4 Hz, ²J_{Si-P} = 8.5 Hz).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K): δ = 7.83 (m, 2H ; H₆), 7.71 (m, 2H ; H₃), 7.65 (m, 2H ; H₅), 7.51 (m, 2H ; H₄) 3.14 (m, 4H ; CHCH₃), 1.35 (dd, 12H, ²J_{H-P} = 18.1 Hz, ³J_{H-H} = 6.9 Hz ; CHCH₃), 1.17 (dd, 12H, ³J_{H-P} = 18.9 Hz, ³J_{H-H} = 7.1 Hz ; CHCH₃), 0.73 (d, 12H, ⁴J_{H-P} = 2.5 Hz ; SiCH₃).

¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 59.6 MHz, 298 K): δ = 157.5 (m ; C₁), 134.2 (AA'X, N = 24.6 Hz ; C₆), 132.8 (s ; C₅), 130.4 (s ; C₃), 129.9 (s ; C₂), 129.1 (AA'X, N = 8.8 Hz ; C₄), 29.2 (d, ¹J_{C-P} = 18.1 Hz ; CHCH₃), 20.2 (s ; CHCH₃), 19.6 (s ; CHCH₃), 4.1 (m ; SiCH₃).

Synthesis of palladium complex 13



The same strategy was used for both precursors:

$[\text{Pd}(\text{Cl}_2)(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2]$ was prepared by a reported procedure.^{iv}

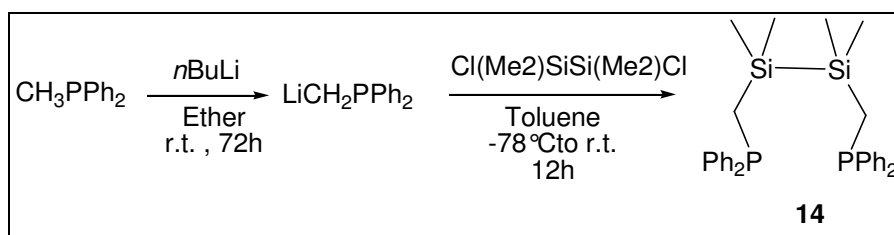
A solution of **2** (50 mg, 0.10 mmol) in dichloromethane (1 mL) was added to a solution of $\text{Pd}(\text{Cl}_2)(\text{L})_2$ (38.2 mg, 0.10 mmol) in dichloromethane (1 mL) at -78°C . The solution was allowed to warm slowly to room temperature and stirred at room temperature during 2 hours, after which the volatiles were removed under vacuum. The precipitate was washed with pentane (3 x 5 mL), and complex **13** was isolated as a yellow powder. Crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a toluene/pentane solution at -30°C .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 121.4 MHz, 298 K): $\delta = 85.1$ (s).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75.4 MHz, 298 K): $\delta = 49$ (d, $^2J_{\text{Si-P}} = 9.7$ Hz).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K): $\delta = 7.68\text{--}7.35$ (m, 8H; H_{arom}), 2.59 (m, 4H; CHCH_3), 1.35 (dd, 12H, $^2J_{\text{H-P}} = 17.4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz; CHCH_3), 1.14 (dd, 12H, $^3J_{\text{H-P}} = 15.4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz; CHCH_3), 0.61 (d, 12H, $^4J_{\text{H-P}} = 0.6$ Hz; SiCH_3).

^{iv} M. S. Kharasch, C. Seyler, F. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 882-884.

Synthesis of ligand diphosphine silane **14**

A solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 18 mL, 29 mmol) was added at room temperature to a solution of diphenylmethylphosphine (5 g, 25 mmol) in diethyl ether (30 mL). The solution was stirred to room temperature for 3 days. At the end of the reaction, the solution was yellow and a white precipitate was obtained. The supernatant was filtered-off, the residue was dried under vacuum to give a white solid. The lithiomethyldiphenylphosphine was thereby obtained in 30% yield.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF, 121.4 MHz, 298 K) : $\delta = 1.8$ (s).

A solution of 1,2-dichlorotetramethyldisilane $\text{Cl}(\text{Me}_2)\text{SiSi}(\text{Me}_2)\text{Cl}$ (658 μL , 3.5 mmol) in toluene (5 mL) was added drop wise to a solution of the lithiomethyldiphenylphosphine (1.77 g, 7.0 mmol) in toluene (10 mL) at -78°C . The solution was allowed to warm slowly to room temperature overnight. The volatiles were removed under vacuum, and the product was extracted from the salts with diethylether (3 x 20 mL). The filtrate was concentrated to 10 mL, stored at -30°C overnight and the resulting white precipitate was washed with ether (2 x 1 mL). The filtrate was recrystallized twice from ether at -30°C . Ligand **14** was isolated as a white powder (2.4 g, 64% yield)

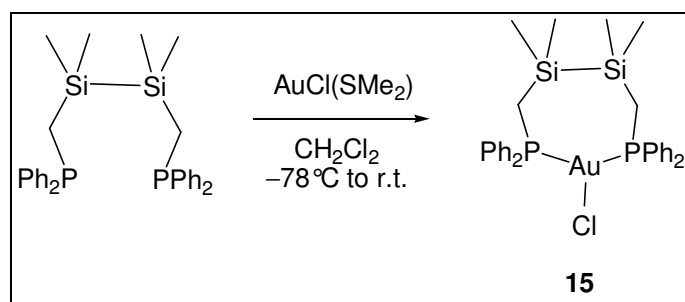
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.9 MHz, 233 K) : $\delta = -22.1$ (s).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 79.5 MHz, 233 K) : $\delta = -17.3$ (AA'X, N = 10.6 Hz).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, 233 K) : $\delta = 7.49$ (m, 8H ; H_o), 7.05 (m, 12H ; H_m and H_p), 1.50 (d, 4H, $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 1.0$ Hz, CH_2), 0.07 (s, 12H, SiCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz, 233 K) : $\delta = 141.8$ (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 16.2$ Hz ; C_i), 132.8 (d, $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 19.9$ Hz ; C_o), 128.4 (d, $^4\text{J}_{\text{C-P}} = 2.1$ Hz ; C_m), 128.3 (s ; C_p), 13.2 (dd, $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 31.3$ Hz, $^4\text{J}_{\text{C-P}} = 2.6$ Hz ; CH_2), -2.4 (AA'X, N = 8.3 Hz ; SiCH_3).

Synthesis of gold complex **15**



A solution of **14** (90 mg, 0.17 mmol) in dichloromethane (1 mL) was added to a suspension of AuCl(SMe₂) (50 mg, 0.17 mmol) of dichloromethane (1 mL) at -78°C . After warming to room temperature, the solution was pumped to dryness and the complex **15** was isolated as a white powder (117 mg, 87%). Colorless crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from dichloromethane/pentane solution at -30°C .

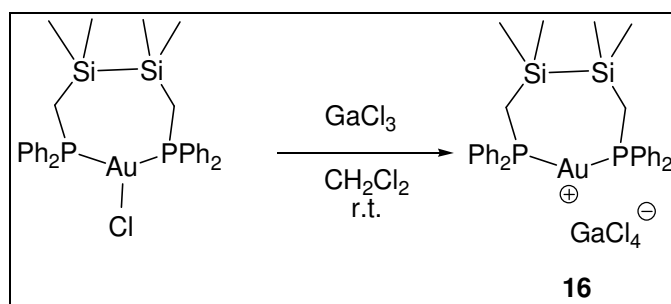
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃, 121.4 MHz, 298 K): $\delta = 22.0$ (s).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃, 59.6 MHz, 233 K): $\delta = -13.8$ (AA'X, N = 4.9 Hz).

^1H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K): $\delta = 7.99$ (m, 8H ; H_o), 7.33 (m, 12H ; H_m and H_p), 1.88 (4H, m ; CH₂), 0.02 (s, 12H ; SiCH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃, 75.4 MHz, 298 K): $\delta = 134.9$ (AA'X, N = 26.7 Hz ; C_i), 132.7 (d, N = 7.4 Hz ; C_o), 130.7 (s ; C_p), 129.0 (AA'X, N = 5.0 Hz ; C_m), 13.9 (AA'X, N = 8.4 Hz ; CH₂), -2.20 (s ; SiCH₃).

Synthesis of gold complex **16**



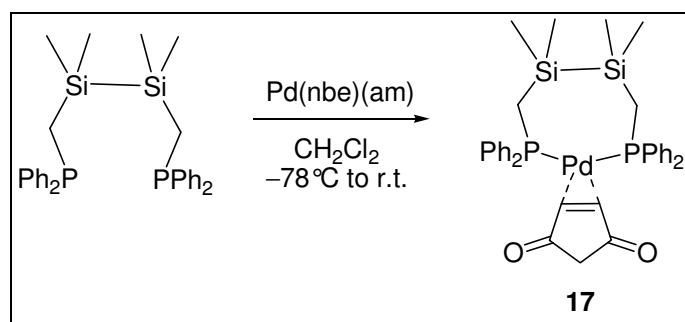
A solution of **15** (50 mg, 0.06 mmol) in dichloromethane (1 mL) was added to a solution of GaCl_3 (11 mg, 0.06 mmol) of dichloromethane (1 mL) at -78°C . After warming to room temperature, the solution was pumped to dryness and the complex **16** was isolated as a white powder (55 mg, 99%). Colorless crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from dichloromethane/pentane solution at -30°C .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 121.4 MHz, 298 K): $\delta = 37.0$ (s).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 59.6 MHz, 298 K): $\delta = -10.1$ (m).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K): $\delta = 7.74$ (m, 8H ; H_o), 7.63 (m, 12H ; H_m and H_p), 1.98 (4H, m ; CH_2), 0.22 (s, 12H ; SiCH_3).

Synthesis of palladium complex **17**



A solution of **14** (52 mg, 0.10 mmol) in dichloromethane (1 mL) was added to a solution of Pd(nbe)(am) (30 mg, 0.10 mmol) of dichloromethane (1 mL) at -78°C . After warming to room temperature and stirred at room temperature during 2 hours, the solution was pumped to dryness and washed with pentane (3 x 5 mL). The complex **17** was isolated as a white powder (32 mg, 42%). Colorless crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from dichloromethane/pentane solution at -30°C .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.9 MHz, 298 K) : $\delta = 13.3$ (s).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K): $\delta = -18.2$ (AA'X, N = 6.4 Hz).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K): $\delta = 7.74$ (m, 4H ; H_p), 7.38 (m, 8H ; H_o), 7.37 (m, 8H ; H_m), 3.96 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 5.0$ Hz ; CH), 3.96 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 5.0$ Hz ; CH), 1.59 (m, 2H ; CH_2) , 1.43 (m, 2H ; CH_2), 0.01 (s, 6H ; SiCH_3), -0.06 (s, 6H ; SiCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz, 233 K): $\delta = 171.2$ (AA'X, N = 2.7 Hz ; C=O), 137.5 (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 35.7$ Hz ; C_i), 137.1 (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 35.6$ Hz ; C_i), 132.2 (AA'X, N = 13.1 Hz ; C_o), 132.2 (AA'X, N = 13.2 Hz ; C_o), 129.9 (s ; C_p), 129.8 (s ; C_p), 128.6 (AA'X, N = 9.8 Hz ; C_m), 128.6 (AA'X, N = 9.8 Hz ; C_m), 54.1 (m ; C=C), 15.8 (AA'X, N = 7.1 Hz ; CH_2), -1.3 (m ; SiCH_3).

Computational details

Calculations were carried out with the Gaussian 03 program^v on different compounds at the DFT level of theory using the hybrid functional B3PW91.^{vi} B3PW91 is Becke's three parameter functional, with the non-local correlation provided by the Perdew 91 expression. Cu, Ag, Au, Pd and Ga were treated with the Stuttgart-Dresden set-RECP (relativistic effective core potential) in combination with its adapted basis set.^{vii} This latter has been augmented by a set of polarization function^{viii} (f for the metal atoms and d for the Ga atom). All the other atoms (C, H, Si, P, Cl) have been described with a 6-31G(d,p) double- ζ basis set.^{ix} Geometry optimizations were carried out without any symmetry restrictions, the nature of the *extrema* (minimum or Transition State) was verified with analytical frequency calculations. All total energies and Gibbs free energies have been zero-point energy (ZPE) and temperature corrected using unscaled density functional frequencies. The calculated energy profiles for model compounds, the connection between the transition states and the corresponding minima were confirmed by IRC calculations.^x The bonding situation in complexes **2*** and **3*** was studied using Natural Bond Orbital analysis (NBO-5 program)^{xi} at the B3PW91/SDD+pol(M,Ga), 6-31G**(other atoms)//B3PW91/SDD+f(M), 6-31G**(other atoms) level of theory. Complexes **3*** and **5*** were also subjected to a topological analysis of

^v M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratman, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 03; D.02 ed. Pittsburgh PA, **2003**.

^{vi} a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. b) K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions* (Eds.: J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das), Plenum Press, New York, **1998**.

^{vii} a) B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563-2569. b) M. Dolg, *Modern Methods and Algorithm of Quantum Chemistry, Vol. 1* (Ed.: J. Grotendorst), John von Neuman Institute for Computing, Jülich (Germany), **2000**, pp. 479-508. c) D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141. d) M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866-872.

^{viii} A. W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111-114.

^{ix} P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.

^x a) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154-2161. b) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523-5527.

^{xi} a) *NBO 5.0*. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2001**. b) E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926; c) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211-7218. d) A. E. Reed and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736-1740.

the Electron Localization Function, as proposed by B. Silvi and A. Savin.^{xii} ELF basin integrations were computed with the TopMod package.^{xiii} The ELF isosurface was visualized with the Molekel Software.^{xiv}

^{xii} a) A-D. Becke, K-E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397-5403. b) B. Silvi, A. Savin, *Nature*, **1994**, 371, 683-686.

^{xiii} a) S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, TopMod input Manual, Paris (France), **1997**. b) S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Comput. Chem.* **1999**, 23, 597-604.

^{xiv} a) P. F. Flükiger, *Development of the molecular graphics package MOLEKEL and its application to selected problems in organic and organometallic chemistry*, thèse, Université de Geneva, Suisse, **1992**. b) S. Portmann, H. P. Lüthi, *MOLEKEL: An Interactive Molecular Graphics Tool*. *Chimia*, **2000**, 54, 766-770.

Chapitre III :

**Activation de liaisons σ -SiSi avec l'or :
de la généralisation du processus à la
réactivité des complexes silyles**

A. Introduction

Longtemps considéré comme un métal inerte, l'or a suscité un intérêt très important pour des applications en catalyse au cours des deux dernières décennies.¹⁻⁹ Des travaux isolés sur l'utilisation de l'or comme catalyseur apparaissent dans la littérature dans les années 1970, mais aucun ne l'avait présenté comme un catalyseur supérieur aux autres.^{10,11} Un des premiers résultats marquant date de 1973 quand Bond a rapporté qu'un composé d'or supporté sur silice, alumine ou boémite était très actif pour l'hydrogénation d'oléfines.¹² Une dizaine d'années plus tard, les groupes de Haruta et Hutchings ont démontré expérimentalement la grande activité d'un catalyseur d'or supporté pour l'oxydation de monoxyde de carbone en dioxyde de carbone à basse température¹³ et pour l'hydrochlorination de l'acétylène en chlorure de vinyle.¹⁴ Ces études ont montré pour la première fois que l'or pouvait être meilleur que les autres métaux pour certaines réactions catalytiques, ce qui était en opposition totale aux rapports précédents mentionnant la faible réactivité de l'or. Ces travaux pionniers ont ensuite conduit à de nombreuses études sur la catalyse hétérogène à l'or.¹⁻⁴ A la même période, une étape importante avait été franchie en catalyse homogène, quand Ito a rapporté le premier exemple de catalyse asymétrique à l'or.¹⁵ Il a utilisé un précurseur d'or(I) et un ligand ferrocène diphosphine énantiomériquement pur pour l'addition d'un carbone nucléophile sur un groupement carbonyle (réaction d'aldolisation). Une autre avancée importante pour la catalyse homogène à l'or eut lieu un peu plus tard grâce aux travaux de Fukuda, Utimo et Teles, concernant l'addition de nucléophiles sur des alcynes.¹⁶⁻¹⁹ La plus part des réactions de catalyse homogène à l'or repose sur le caractère d'acide de Lewis de l'or pour l'activation de liaisons π . Récemment, cette propriété d'acide de Lewis mou et π -philique^{20,21} a été confirmée expérimentalement avec la caractérisation de complexes d'alcynes,²²⁻²⁶ arènes,²⁷ alcènes,^{28,29} et allènes.³⁰

La catalyse à l'or a été largement développée cette dernière décennie, notamment pour la réaction d'activation électrophile des liaisons π . Elle est désormais d'un grand intérêt pour la chimie de synthèse. Cependant, les études mécanistiques portant sur ces réactions restent assez rares. L'étude de fond et le piégeage d'intermédiaires peuvent permettre une meilleure compréhension du cycle catalytique et des facteurs clés. Avec les autres métaux de transition, les études de ce type ont été beaucoup développées, permettant une meilleure compréhension des cycles catalytiques et donc une amélioration des systèmes correspondants.

Un exemple marquant, pour la réaction d'activation électrophile par l'or, a été rapporté par Echavarren en 2008.³¹ Par une expérience ^1H - ^1H NOESY sur le substrat **A**, il a mis en évidence un équilibre entre la coordination du complexe d'or sur l'alcyne (**B**) et sur l'alcène (**C**), avec un ratio proche de 1:1 (Schéma 1). L'addition sélective de nucléophile se fait sur les alcynes et non pas sur les alcènes. Cette étude a permis de démontrer que cette préférence n'était pas due à l'étape de coordination, mais à la différence significative de réactivité de ces deux complexes- π .³²

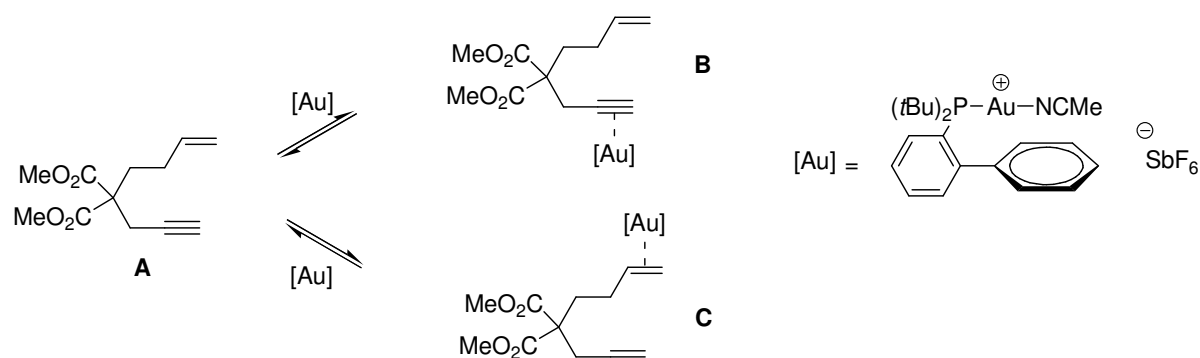


Schéma 1 : Équilibre entre la coordination de l'or sur l'alcyne et l'alcène

Dans la réaction d'activation électrophile des alcynes, des fragments organiques stabilisés par l'or sont souvent évoqués comme intermédiaires.^{33,34} Deux formes de résonance, le carbène d'or stabilisé (**A**, Schéma 2) et le métalla-carbocation (**B**, Schéma 2), ont été proposées.³³⁻³⁵ Une étude théorique récente, basée sur des observations expérimentales a été menée par Toste afin de rationaliser laquelle était formée préférentiellement.³⁶ Il a montré qu'un continuum d'espèces entre ces deux formes pouvait être impliqué, dépendant du groupement R et du ligand L. Cette étude constitue une base pour la prédiction *ab initio* de la réactivité et donc la possibilité d'optimiser de nouveaux systèmes pour la catalyse à l'or.



Schéma 2 : Formes carbocation et carbène d'un complexe d'or

La régiosélectivité (addition *syn* ou *anti*) de l'attaque nucléophile a aussi été étudiée. Il a été démontré expérimentalement que l'addition de nucléophiles faiblement coordinants et les réactions de cyclisation se faisaient par un mécanisme externe à la sphère de coordination, donc de façon *anti*. Tandis qu'un mécanisme interne à la sphère de coordination (addition *syn*) n'intervient que dans quelques cas, seulement si le nucléophile est fortement coordinant (Figure 18).³²

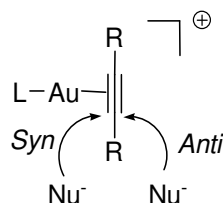


Figure 18 : Addition *syn* ou *anti* d'un nucléophile sur un alcyne activé par l'or

Plus récemment, les complexes d'or se sont avérés être des catalyseurs très performants pour des réactions de couplage impliquant un processus redox à deux électrons.³⁷ Deux grandes stratégies ont été développées pour ces transformations.

La première méthode implique une cocatalyse Au/Pd et permet de générer des produits de couplage croisé (Schéma 3). L'or permet de former un complexe vinyle, comme dans la réaction d'activation électrophile d'alcyne, qui est ensuite transféré grâce au palladium par une étape d'insertion migratoire sur une liaison C–C insaturée. Dans son étude, Blum a pu mettre en évidence les intermédiaires de type **C**.³⁸ Des complexes vinyliques d'or (**A**) ont été préparés indépendamment, puis étudiés en réactivité avec un alcyne en présence d'un catalyseur de palladium. Ainsi, cette réaction permet de générer le composé carboauré **C**. Ce complexe vinylique d'or, obtenu par insertion migratoire n'a été obtenu qu'en présence de palladium, et aucune réaction n'a été observée sans cocatalyseur. Ceci a été associé au fait que l'insertion migratoire serait très difficile avec l'or.

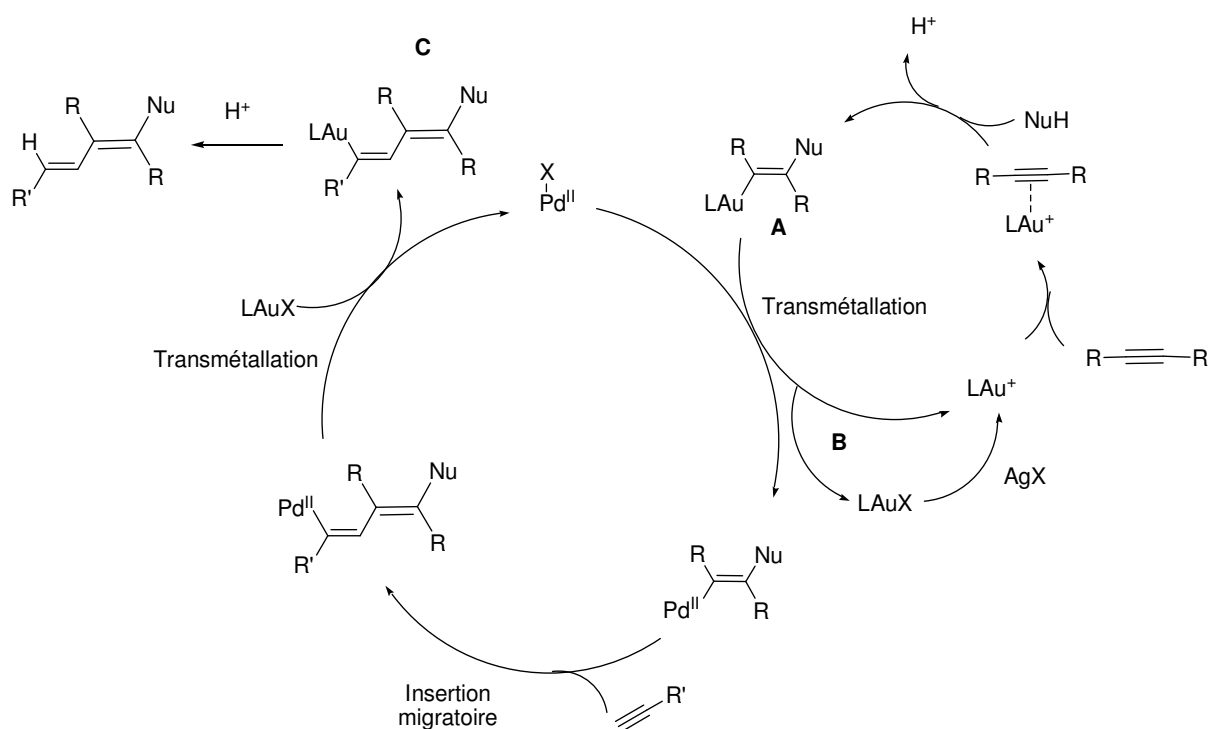


Schéma 3 : Mécanisme proposé pour une cocatalyse Pd/Au

La deuxième méthode pour obtenir des réactions de couplage est d'utiliser un complexe d'or combiné à un oxydant externe pour mener un cycle redox à deux électrons. Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'or était peu enclin à mener des processus d'addition oxydante (Chap. II, p.106). L'utilisation d'un oxydant fort est donc nécessaire pour oxyder le complexe d'or(I) en espèce active d'or(III). Dans le cycle catalytique proposé par les différents groupes de recherche pour la réaction de couplage croisé catalysée par l'or, cette étape d'oxydation est évoquée. Cependant, jamais un complexe d'or(III) n'avait pu être mis en évidence. Récemment, Mankad et Toste ont caractérisé un intermédiaire de ce type.³⁹ Ils ont étudié la réaction, en conditions stœchiométriques, de couplage croisé entre un complexe d'or(I) méthyle et un acide boronique d'aryle (Schéma 4). A partir d'un complexe d'or(I) (IPrAuMe ; IPr = 1,3-bis(2,6-diisopropylphényle)imidazol-2-ylidène) le complexe correspondant d'or(III) est généré par oxydation avec XeF₂. Le complexe d'or(III) a pu être caractérisé par spectroscopie RMN. Après ajout de l'acide boronique d'aryle, le produit de couplage Ar-Me est obtenu. La formation du complexe d'or (I) IPrAuF comme sous produit est supposée, mais n'a pas pu être caractérisé car ce complexe se transforme immédiatement en IPrAuAr en présence d'ArB(OH)₂.

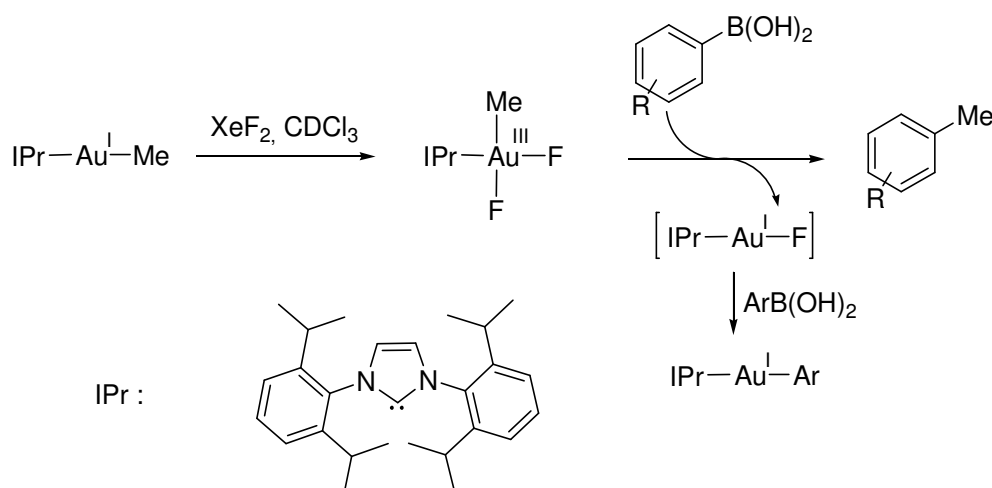


Schéma 4 : Réaction de couplage réalisée un complexe d'or et un oxydant extérieur

Très récemment, Wendt a rapporté la synthèse de complexes $(\text{IMes})\text{Au}^{\text{I}}-\text{R}$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $p\text{-tol}$, Me et $\text{IMes} = 1,3\text{-bis}(2,4,6\text{-triméthylphényl})\text{imidazol-2-ylidène}$). Il a montré que la liaison σ $\text{Au}-\text{C}$ présente une faible nucléophilicité, mais est réactive vis-à-vis de MeI et MeOTf (Schéma 5). Cette réaction a permis de former différents produits de couplage à partir d'un complexe d'or(I) sans oxydant externe. Le mécanisme le plus probable serait une séquence addition oxydante / élimination réductrice.⁴⁰

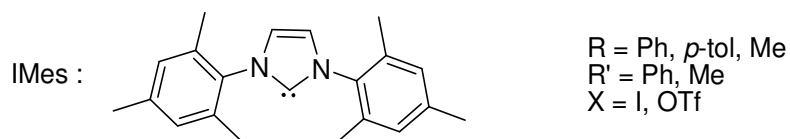
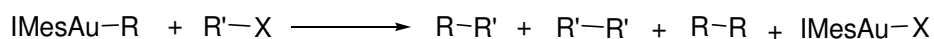


Schéma 5 : Formation de produits de couplage par un mécanisme $\text{Au}(\text{I})/\text{Au}(\text{III})$

Dans les processus redox à l'or, le produit de couplage serait obtenu par élimination réductrice à partir d'un complexe d'or(III).

Nous avons vu dans le chapitre II que Kochi lors de son travail sur l'obtention du produit de couplage $\text{C}-\text{C}$ avait étudié l'étape d'élimination réductrice.^{41,42} Grâce à une étude

cinétique, il a proposé un mécanisme en deux étapes. D'abord, la décooordination d'un ligand L pour conduire à une espèce tricoordinée, puis l'élimination réductrice.

L'étape d'élimination réductrice à partir d'or(III) a été réétudiée très récemment. Ainsi en 2010, Labinger et Bercaw ont caractérisé spectroscopiquement et structuralement un complexe d'or(III) monométhyle issu de l'oxydation d'un précurseur d'or(I) avec I_2 .⁴³ Sur la base d'études cinétiques à concentration variables de I_2 et I^- , le passage par un intermédiaire d'or cationique tricoordiné a été démontré. Ces études ont également permis de proposer que la perte de MeI se ferait préférentiellement par une élimination réductrice intramoléculaire (voie (a), Schéma 6), plutôt que par une attaque nucléophile externe du groupement méthyle (voie (b), Schéma 6). Cependant, une faible participation de cette dernière voie n'a pas pu être complètement exclue.

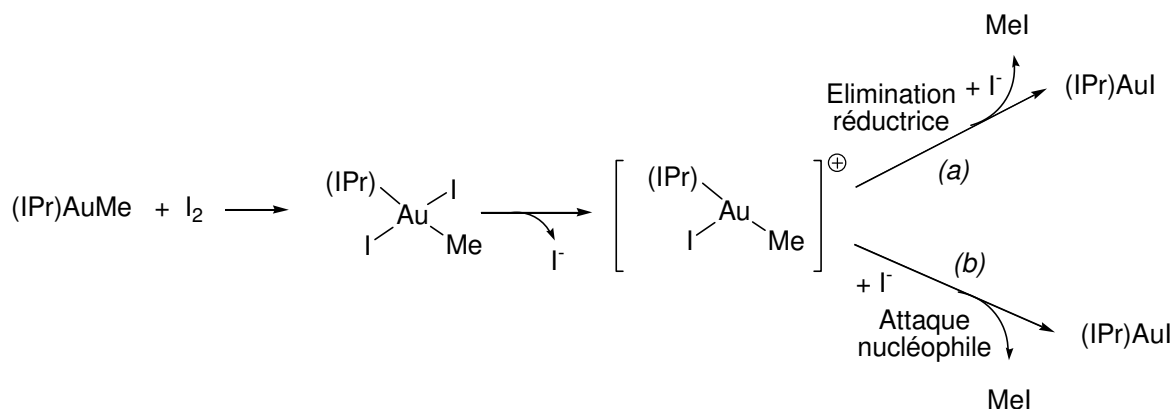


Schéma 6 : Mécanisme d'élimination réductrice pour un complexe d'or(III) proposé par Labinger et Bercaw

Plus récemment, Toste a également étudié cette étape.⁴⁴ Suite à l'étude sur le couplage croisé à l'or mettant en jeu un acide boronique (Schéma 4), il a étudié l'oxydation avec XeF_2 d'un complexe d'or (IPr)AuR portant des groupements encombrant ($R = tBu, CH_2tBu, (CH_2)_2tBu$, Cycloalcane, menthyle) dans le but de mettre en évidence des intermédiaires de cette réaction (Schéma 7). Lors de cette étude la décomposition du complexe d'or(I) en (IPr)AuF, fluoroalcane et produit de βH -élimination a été observée. L'étude mécanistique a mis en évidence que l'intermédiaire de cette réaction est un complexe d'or(III) cationique tricoordiné obtenu par décooordination d'un fluorure. Cependant, l'obtention du fluoroalcane reste encore difficilement interprétable. Bien que les données expérimentales sont en accord avec un mécanisme d'élimination réductrice intramoléculaire, les calculs DFT indiquent

qu'elle aurait lieu tel un réarrangement de type carbocation. En effet, les liaisons Au-F et Au-C sont fortement polarisées dû à la charge cationique portée par l'or. Ainsi, l'atome de fluor porte un charge δ^- et le carbone une charge δ^+ . Ceci confère à l'atome de carbone un caractère de type carbocation, permettant une attaque intramoléculaire du fluor pour former le fluoroalcane.

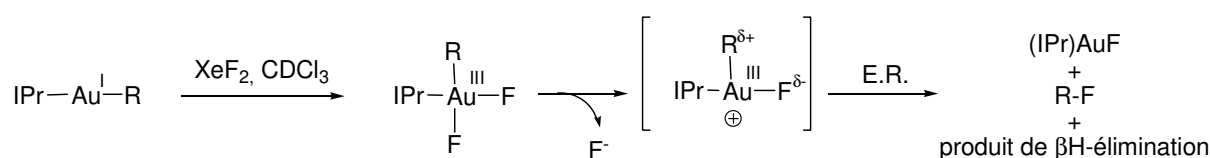


Schéma 7 : Mécanisme d'élimination réductrice pour un complexe d'or(III) proposé par Toste

Au vu de ces études, le passage par un intermédiaire d'or(III) tricoordonné est nécessaire pour générer le produit de couplage. Cependant, ces études, hormis celle de Kochi, ont été menées sur des composés mettant en jeu des halogènes et créant ainsi des liaisons fortement polarisées. Le réarrangement intramoléculaire de type carbocation facilite donc l'étape d'élimination réductrice.

L'étude des intermédiaires clés dans les différentes réactions catalysées par l'or a permis une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu. Comprendre les différentes étapes d'un cycle catalytique est primordial d'un point de vue fondamental, mais peut aussi ouvrir de nouvelles perspectives en réactivité. Un exemple serait le développement de cycle catalytique Au(I)/Au(III) sans oxydant externe.

Dans ce chapitre, nous nous attacherons à généraliser le processus d'addition oxydante en utilisant des systèmes moins contraints, allant jusqu'à un système intermoléculaire. Les complexes d'or(III) bis(silyle) obtenus par addition oxydante de la liaison Si-Si ont été caractérisés sans ambiguïté. Cependant, ils se sont avérés peu stables en solution. Cette évolution sera commentée à l'aide de quelques résultats expérimentaux et d'une étude bibliographique. L'observation et la caractérisation d'espèces permettront notamment de montrer un processus de type $\text{Au}^{\text{I}} \rightarrow \text{Au}^{\text{III}} \rightarrow \text{Au}^{\text{I}}$, pour lequel un atome d'oxygène est inséré dans la liaison Si-Si. Ces observations expérimentales nous ont laissé entrevoir la possibilité d'un cycle redox conduit par l'or. Nous avons alors initié l'étude de la réactivité des

complexes d'or(III) bis(silyle) avec un alcyne. A ce stade, la réaction n'a pas conduit à un processus catalytique. Néanmoins, deux comportements originaux ont été mis en évidence : (i) la formation d'un produit d'hydrosilylation formelle et (ii) la capacité d'un complexe d'or(I) mono(silyle) de réagir avec un alcyne par insertion migratoire.

B. Généralisation du processus d'addition oxydante sur l'or

1. Liaison σ -SiSi supportée par un bras phosphoré

Dans cette étude, nous avons cherché à déterminer dans quelle mesure l'assistance chélate des deux atomes de phosphore facilite le processus d'addition oxydante et donc jusqu'à quel point l'activation inusuelle de la liaison σ -SiSi observée lors de la coordination des ligands diphosphines-disilane à l'or peut être généralisée. Pour cela, nous avons d'abord synthétisé un ligand mono-phosphine disilane et étudié sa coordination sur l'or.

a. Synthèse du ligand

Le composé monophosphinediméthylchlorosilane **1** est synthétisé en utilisant la même méthodologie que précédemment, par réaction de triphénylphosphine *ortho*-lithiée avec un excès de dichlorodiméthylsilane.⁴⁵ Le composé **1** est obtenu après extraction dans le pentane, et utilisé sans autre purification. Le chlorodiméthylphénylsilane est traité avec du lithium afin d'obtenir le phényl(diméthyl)silyllithium⁴⁶ qui réagit avec **1** pour donner le ligand monophosphine disilane **2** (Schéma 8). Le composé est isolé avec un rendement de 45% après purification par chromatographie sur gel de silice.

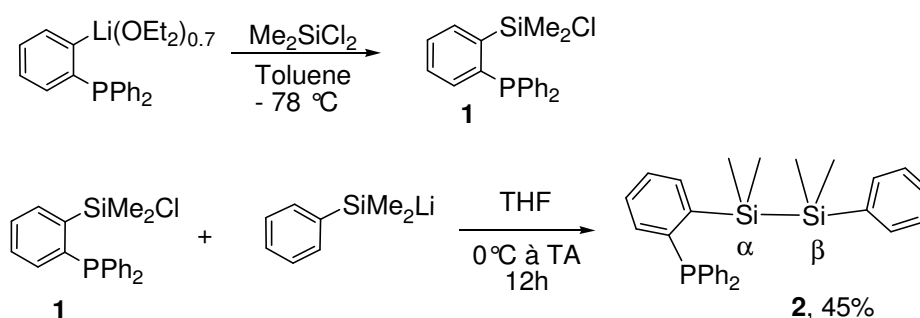


Schéma 8 : Synthèse du précurseur **1** et du ligand **2**

Le ligand est entièrement caractérisé par spectroscopie RMN. En RMN ^{31}P , le signal obtenu (-9.6 ppm) est proche de celui du ligand diphosphine-disilane (Chap. II, $\delta = -9.6$ ppm). En RMN ^{29}Si , les signaux obtenus (pour Si_α : -22.2 ppm et pour Si_β : -20.2 ppm) sont proches de ceux obtenus pour les ligands diphosphine disilane (Chap. II, $\delta = -21.2$ et -19.6 ppm), avec une constante de couplage P-Si plus grande pour Si_α (15.0 Hz) que pour Si_β (4.2 Hz).

b. Coordination sur un fragment d'or(I)

Lors de la réaction de **2** avec $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$ dans le dichlorométhane, le complexe neutre **3** d'or(III) bis(silyle) a été formé quantitativement (Schéma 9).

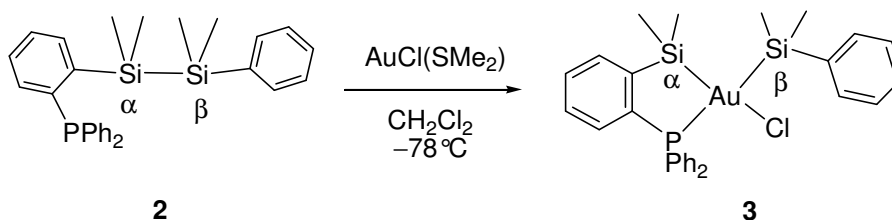


Schéma 9 : Synthèse du complexe bis(silyle) or(III) **2**

Autrement dit, le processus d'addition oxydante de la liaison σ -SiSi sur l'or se fait facilement même en présence d'un seul bras phosphoré. De nouveau, le suivi par RMN ^{31}P et ^{29}Si à basse température révèle que la réaction procède instantanément à -80°C sans aucun intermédiaire détectable. Le complexe formé n'est pas stable à température ambiante. Il a été traité et analysé à -30°C , et sa structure a été authentifiée par spectroscopie RMN multi noyaux. La coordination de la phosphine est clairement indiquée par le déplacement chimique du signal en ^{31}P qui est déblindé pour **3** (69.5 ppm) comparativement à celui du ligand libre (-9.6 ppm). De plus, les deux signaux obtenus par RMN ^{29}Si sont diagnostiques. Ils sont fortement déblindés et passent lors de l'addition oxydante de $\delta -22.2$ ppm et -20.1 ppm pour le ligand libre **2** à 15.0 ppm et 23.8 ppm pour le complexe **3**. Une autre propriété caractéristique est la grande constante de couplage observée pour l'atome de silicium Si_β coordonné à l'or en position *trans* de l'atome de phosphore ($J_{\text{Si-P}}$ de 4.2 Hz dans **2** à 149.2 Hz dans **3**).

c. Etude théorique

Des calculs DFT ont été effectués sur le complexe modèle **3*** afin d'appréhender le mécanisme de l'activation de la liaison σ -SiSi. Ils ont été menés par K. Miqueu (Université de Pau et du pays de l'Adour) avec les mêmes niveaux de calcul et approximations que précédemment (Figure 19). De façon générale, le chemin de réaction pour l'addition oxydante sur l'or est similaire à celui calculé pour le complexe diphosphine d'or(III) bis(silyle) (Chap. II, p.99)

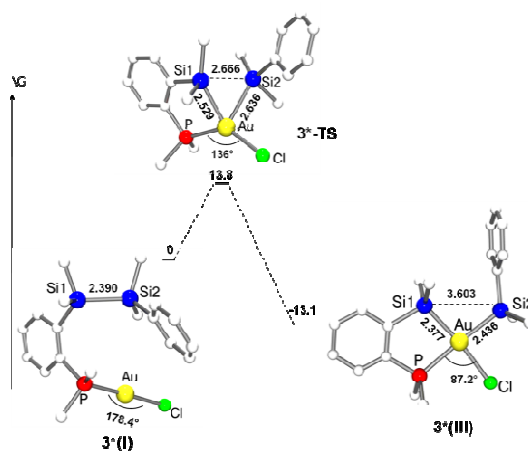


Figure 19 : Profil énergétique calculé au niveau BP3LYP/6-31G** (Energie libre G à 25°C en kcal/mol incluant les corrections ZPE, distances en Å, angles en °) pour l'addition oxydante de la liaison σ -SiSi dans le complexe **3***

Le complexe **3*(III)** plan carré d'or(III) bis(silyle) est plus stable que l'isomère linéaire **3*(I)** d'Au(I), dans lequel le fragment disilane reste pendant, de 13.1 kcal/mol. L'addition oxydante procède *via* un état de transition plutôt tardif **3*-TS** avec une rupture de la liaison σ -SiSi avancée (2.666 Å), et des liaisons AuSi déjà formées (2.529 Å/2.636 Å), ainsi qu'une courbure prononcée du fragment PAuCl (136°) (Tableau 4).

	3*(I)	3*-TS	3*(III)
	DFT	DFT	DFT
Si-Si	2.390	2.666	3.603
Si-Au	4.608 / 5.123	2.636 / 2.529	2.436 / 2.377
Cl-Au-P	178.4	136.0	87.2
P-Au	2.262	2.343	2.437

Tableau 4 : Sélection de distances (en Å) et angles (en °) pour les complexes **3*(I)**, **3*TS** et **3*(III)** optimisés par DFT

De façon remarquable, la barrière d'activation associée n'est que légèrement supérieure avec le ligand monophosphine-disilane (13.8 kcal/mol) à celle obtenue avec le ligand diphosphine-disilane. La présence du deuxième bras phosphoré n'est donc pas nécessaire pour que l'addition oxydante de la liaison σ -SiSi se fasse. Ce processus paraît donc intrinsèquement favorable.

2. Observation du processus d'addition oxydante dans un système intermoléculaire

Nous avons vu qu'un seul point d'ancrage sur le ligand supportant la liaison Si-Si était suffisant pour observer l'addition oxydante de la liaison σ -SiSi sur l'or. La facilité de ce processus d'activation nous a conduit à envisager la possibilité d'observer ce processus en version intermoléculaire.

Dans un premier temps, la réaction entre un complexe de chlorure d'or (I) monophosphine neutre ($\text{PhMe}_2\text{PAuCl}$) et le tétraméthyldiphényldisilane a été étudiée (Schéma 10). Dans ce cas, aucune réaction d'addition oxydante n'est détectée par RMN, même en chauffant pendant 24h à 100°C. Seul un dépôt d'or métallique est observé.

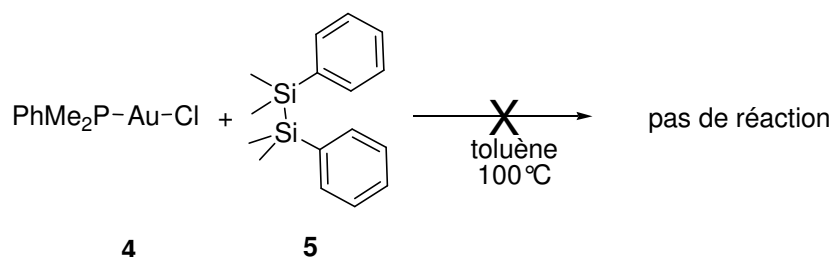


Schéma 10 : Activation de la liaison Si-Si par un complexe d'or(I) neutre

Le complexe d'or a ensuite été cationisé par abstraction du chlore avec un sel d'argent afin de rendre l'or plus électrodéficient et ainsi favoriser l'interaction avec la liaison Si-Si.

Les réactions stœchiométriques entre $(\text{Me}_2\text{Ph})\text{PAu}^+$ et $\text{Ph}(\text{Me}_2)\text{Si-Si}(\text{Me}_2)\text{Ph}$ ont donc été étudiées. Elles ont été suivies par RMN multinoyaux (^{29}Si , ^{31}P et ^1H) à température variable de -80°C à -20°C avec différents sels d'argent AgX ($\text{X} = \text{OTf}$, PF_6 , BF_4 , SbF_6 , NTf_2). Aucune réaction n'est observée avec $\text{X} = \text{OTf}$, PF_6 et BF_4 . Dans ces conditions, le complexe cationique se dégrade visiblement à partir de -40°C , sans affecter le disilane. Avec AgSbF_6 , la formation de 1,3-diphényl-1,1,3,3-tétraméthyl-disiloxane et de diméthylphénylchlorosilane est observée dès -80°C ainsi que la formation du complexe $(\text{Me}_2\text{Ph})\text{P}_2\text{Au}^+\text{SbF}_6^-$, sans qu'aucun intermédiaire n'ait pu être identifié (Schéma 11).

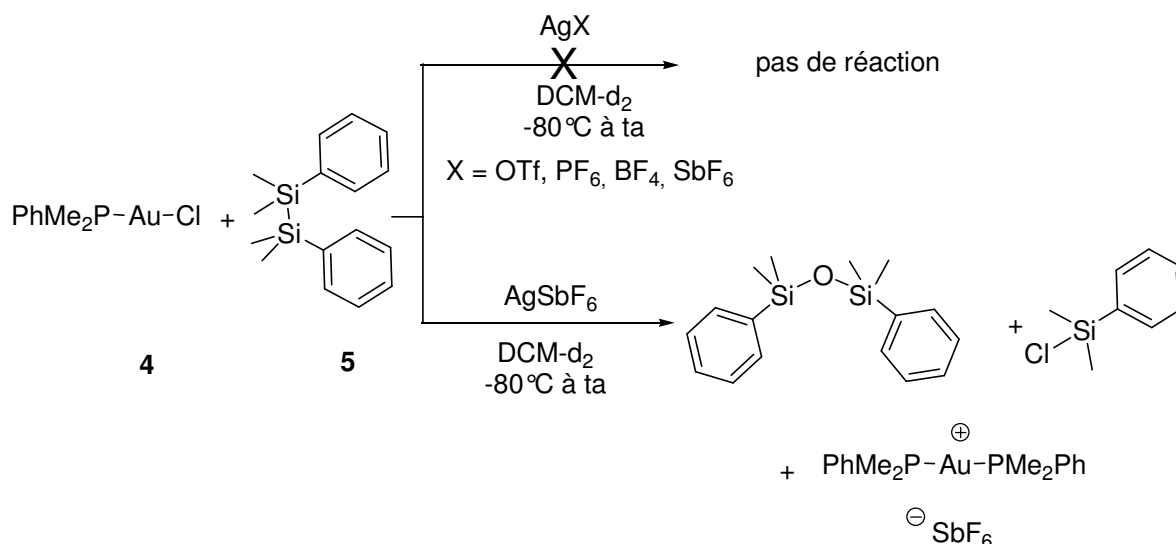


Schéma 11 : Essai d'obtention du complexe d'addition oxydante en version intermoléculaire

En revanche, des intermédiaires de la réaction d'activation de la liaison Si-Si par l'or ont pu être observés avec AgNTf_2 comme abstracteur d'halogène. Nous avons donc décidé d'étudier cette réaction plus en détail. Les complexes cationiques $\text{R}_3\text{PAu}^+\text{NTf}_2^-$ ont été décrits par Gagosz comme des complexes isolables et stables à température ambiante.⁴⁷ Nous sommes donc partis de complexes isolés pour faciliter l'étude de la réaction. Nous l'avons étudiée avec deux types de phosphines PMe_2Ph et PPh_3 , pour voir l'influence des propriétés électroniques sur la réactivité de l'or.

Les complexes $[\text{PhR}_2\text{PAuNTf}_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, **6** ; Me , **7**) correspondants ont donc été préparés et étudiés pour l'activation de la liaison Si-Si du disilane. La réaction entre le complexe $[\text{PhR}_2\text{PAuNTf}_2]$ et le tétraméthyldiphényldisilane a été réalisée à -80°C et analysée directement à basse température par spectroscopie RMN multinoyaux (^1H , ^{29}Si , ^{31}P). Un nouveau signal est observé par RMN ^{29}Si sous forme de singulet à 41.2 ppm pour le complexe **6** et 41.7 ppm pour le complexe **7**. Cependant, des études RMN ^{31}P et ^{29}Si nous ont indiqué que cette espèce ne correspond ni à un complexe d'or silylé ni à l'amidure de silicium ($\text{PhMe}_2\text{SiNTf}_2$).⁴⁸

Nous avons ensuite mené cette étude avec GaCl_3 , qui s'était montré efficace en tant qu'agent d'abstraction de chlore dans les travaux précédents de l'équipe.^{49,50} Le complexe cationique est préparé à -90°C par rajout du GaCl_3 sur $[\text{Ph}(\text{R}_2)]\text{PAuCl}$, puis une solution de tétraméthyldiphényldisilane est ensuite ajoutée, toujours à la même température (Schéma 12).

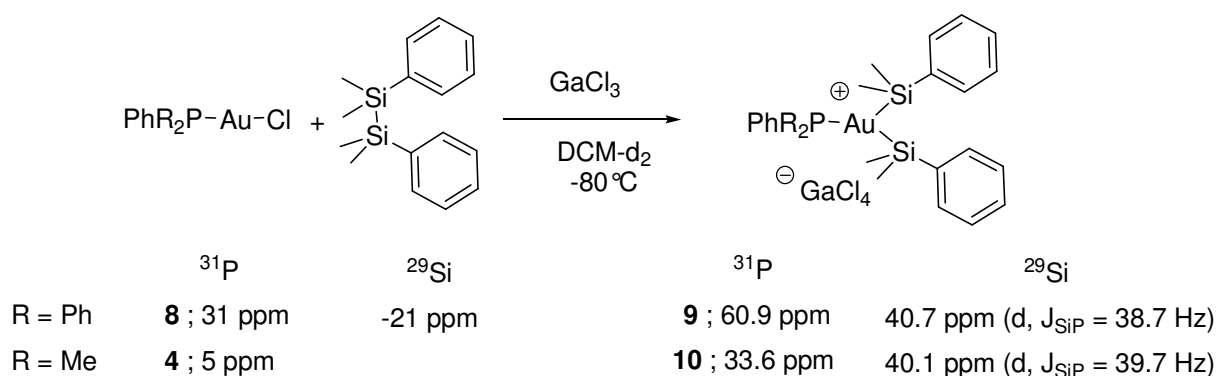


Schéma 12 : Synthèse du complexe d'addition oxydante

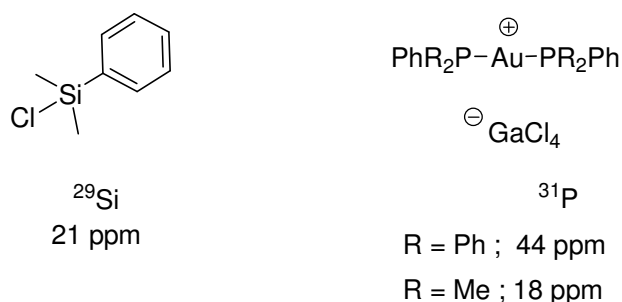


Schéma 13 : Sous-produits formés lors de la réaction du Schéma 12

A ce stade, deux possibilités pour la structure du composé peuvent être envisagées: la formation d'un complexe d'or(III) bis(silyle) **9A** ou d'un complexe d'or(I) mono(silyle) **9B** (Figure 20).

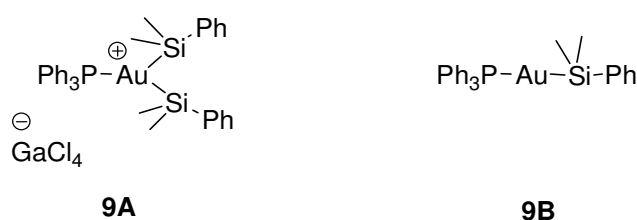


Figure 20 : Composés potentiellement formés lors de la réaction du Schéma 12

Dans la littérature, il n'existe que quelques exemples de complexes d'or(I) mono(silyle). Les groupes de Schubert et de Schmidbaur ont décrit des complexes de types monophosphine mono(silyle) d'or (I) (Figure 21 ; A), mais ne rapportent aucune donnée en RMN ^{29}Si .^{53,54} D'autres exemples ont également été décrits par Schubert, mais ce sont des complexes

dimériques, pour lesquels chacun des deux atomes de phosphore du ligand diphosphine est coordonné à un atome d'or, générant ainsi une interaction aurophile (Figure 21 ; **B**).^{55,56} Les données spectroscopiques de ces complexes ne permettent donc pas une comparaison rigoureuse avec les composés formés dans la réaction étudiée ci-dessus. De plus, le couplage P-Si n'a pas été rapporté.

Enfin, Jutzi a décrit un complexe présentant la géométrie recherchée, avec un chlore et des substituants cyclopentadiényle sur le silicium. Ce complexe présente un large couplage J_{P-Si} *trans* de 207 Hz, à 25°C. (Figure 21 ; **C**).⁵⁷

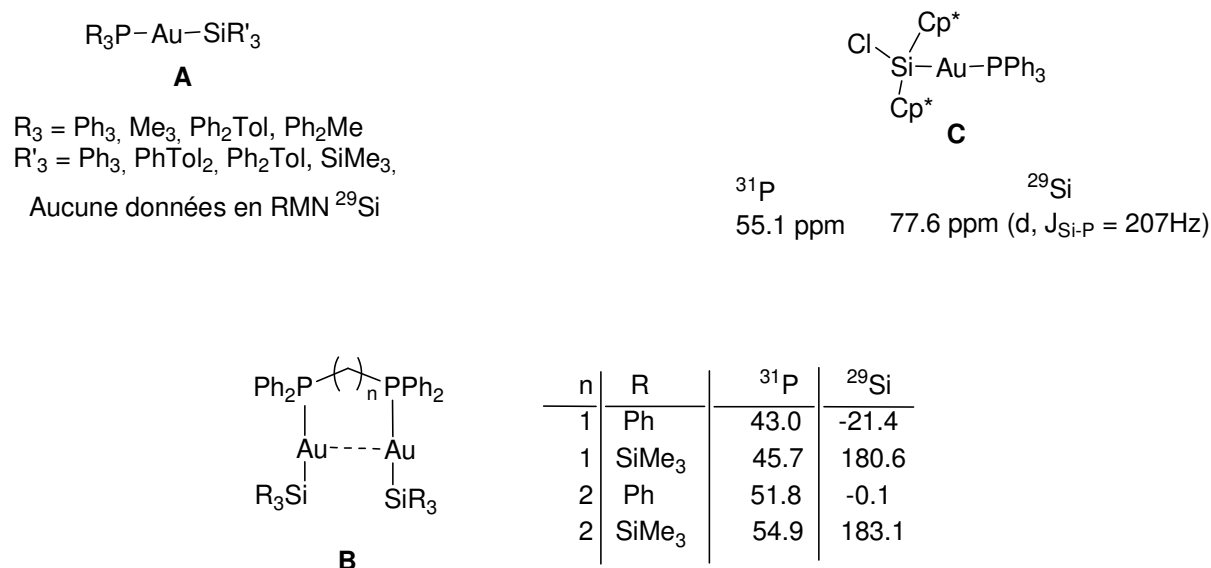


Figure 21 : Complexes monophosphinemono(silyle) d'or(I) décrit dans la littérature, et leurs données spectroscopiques.

Face à la rareté des exemples, nous avons décidé de préparer indépendamment un complexe d'or(I) monophosphine-mono(silyle) afin de comparer ses données spectroscopiques avec celles des composés **9** et **10**. Le complexe **11** est synthétisé par réaction entre le *tert*-butyldiphenylsilyllithium et Ph_3PAuCl dans le THF à basse température (Schéma 14). Le complexe est obtenu après extraction au pentane et recristallisation, sa structure a pu être confirmée par diffraction des rayons-X.

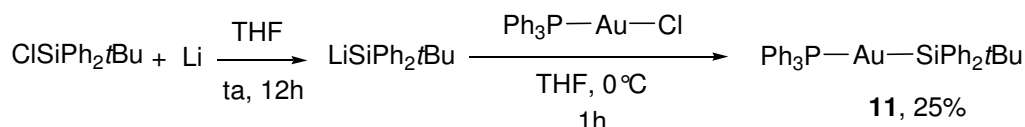


Schéma 14 : Synthèse du complexe d'or(I) mono(silyle) **11**

Le signal obtenu par RMN ^{29}Si se présente sous la forme d'un singulet ($\delta = 36$ ppm). On peut constater qu'il est dans la même zone que ceux obtenus pour les complexes d'or(III) bis(silyle) rapportés dans ce manuscrit ($\delta = 15.0$ ppm à 36.9 ppm). Par RMN ^{31}P , le signal obtenu est un singulet large ($\delta = 54.5$ ppm) plus déblindé que celui du précurseur Ph_3PAuCl (31 ppm). Aucun couplage entre le silicium et le phosphore n'est observé à température ambiante. Par contre RMN à basse température (-80°C) le signal en RMN ^{31}P devient fin et les satellites dus au couplage avec le silicium sont présents. En RMN ^{29}Si , le signal change également, et passe d'un singulet à température ambiante à un doublet avec une constante de couplage $^2J_{\text{Si-P}} = 164.8$ Hz à basse température.

Ces données spectroscopiques suggèrent que le complexe observé **9** n'est pas un complexe d'or(I) mono(silyle) mais serait plutôt un complexe d'or(III) bis(silyle). Nous avons ensuite cherché à confirmer expérimentalement cette hypothèse.

Pour cela, nous avons alors réalisé une expérience RMN nous permettant de compter le nombre d'atomes de silicium couplant avec le phosphore dans le complexe **9**. De manière intuitive, l'intensité des satellites dus au couplage P-Si en RMN ^{31}P devrait être deux fois supérieure pour le complexe d'or(III) bis(silyle) que dans le complexe d'or(I) mono(silyle). De plus, les satellites dus aux couplages P-C avec les carbones des groupements phényles portés par le phosphore peuvent servir d'étalons internes. Ainsi, le rapport des intensités relatives des satellites dus au couplage Si-P et P-C_{ipso} devrait permettre de décompter le nombre de silicium couplant avec le phosphore. Afin d'avoir le meilleur rapport signal sur bruit, une expérience « longue acquisition » a été réalisée (Figure 22).

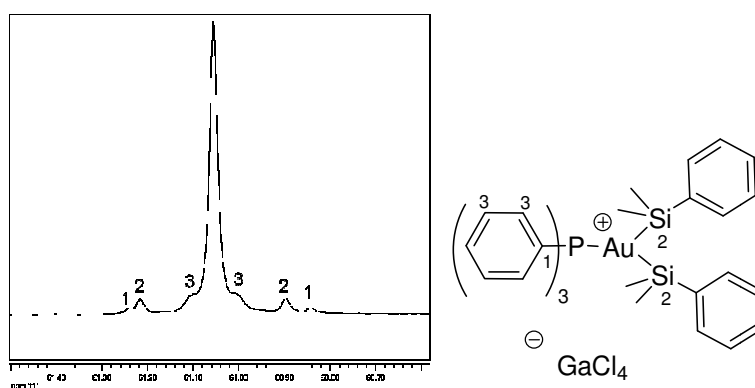


Figure 22 : Spectre obtenu par RMN ^{31}P « longue acquisition » de **9**

Une fois le spectre obtenu avec les différents satellites, l'aire de chaque pic a pu être calculée par déconvolution. Les signaux « 1 » correspondent aux satellites dus au couplage phosphore-carbone en *ipso* des phényles, ceux dénommés « 2 » aux satellites dus au couplage phosphore-silicium, et ceux notés « 3 » aux satellites dus au couplage phosphore-carbone en *ortho* et *méta* des phényles, et enfin le signal majoritaire correspond au complexe avec tous les isotopes du silicium et du carbone inactif en RMN. Notons que les doublets ne sont pas centrés exactement sur la même valeur de déplacement chimique, et s'explique par un effet isotopique. Le ratio attendu entre les satellites dus au couplage avec le carbone en position *ipso* et ceux dus au couplage avec le silicium a été calculé pour un complexe d'or(III) bis(silyle) ($r = 2.84$) et pour un complexe d'or(I) mono(silyle) ($r = 1.42$). Ces valeurs ont ensuite été comparées à celle calculée expérimentalement ($r = 2.86$), confirmant que le complexe obtenu **9** est bien le complexe d'addition oxydante. Le même type de calcul a été fait par rapport au signal principal et a conduit à la même conclusion. Ainsi, par cette expérience RMN, nous avons montré que le complexe observé en solution correspondait bien au complexe **9A** résultant de l'addition oxydante de la liaison σ -SiSi sur l'or.

Des calculs DFT ont été menés pour en savoir plus sur la structure du complexe obtenu. Les calculs ont été réalisés avec le complexe **10*** ($R = \text{Me}$). La réaction d'addition oxydante de la liaison Si-Si sur $\text{Me}_2\text{PhPAu}^+$ est un processus favorable thermodynamiquement ($\Delta G = -25$ kcal/mol). Quatre isomères du produit ont été localisés sur la PES (Figure 23 ; Tableau 5). Les différents composés sont très proches en énergie ($\Delta G \leq 5.1$ kcal/mol). Ils se différencient par l'arrangement des groupements silyles. Les déplacements chimiques ^{29}Si et ^{31}P ainsi que les valeurs des constantes de couplage ont été calculés en utilisant la fonctionnelle B3PW91 associée aux bases IGLOO II pour le silicium et le phosphore, SDD+f pour l'or et 6-31G** pour les autres atomes.⁵⁸ En RMN ^{31}P , la valeur expérimentale est bien reproduite par le calcul ($\delta^{31}\text{P}_{\text{exp}} : 32$ ppm et $\delta^{31}\text{P}_{\text{cal}} : 33.2$ à 37 ppm). Si les valeurs des déplacements chimiques RMN ^{29}Si sont difficiles à reproduire⁵⁹ ($\delta^{29}\text{Si}_{\text{exp}} : 40$ ppm et $\delta^{29}\text{Si}_{\text{cal}} : 57.9$ à 73.1 ppm), l'ordre de grandeur des couplages P-Si se rapproche des données expérimentales ($J_{\text{Si-P exp}} = 40$ Hz et $J_{\text{Si-P cal}} = 39.7$ à 42.7 Hz).

Le complexe observé en solution correspondrait donc à une espèce en équilibre entre ces différentes formes isomériques, ce qui expliquerait la valeur du couplage Si-P.

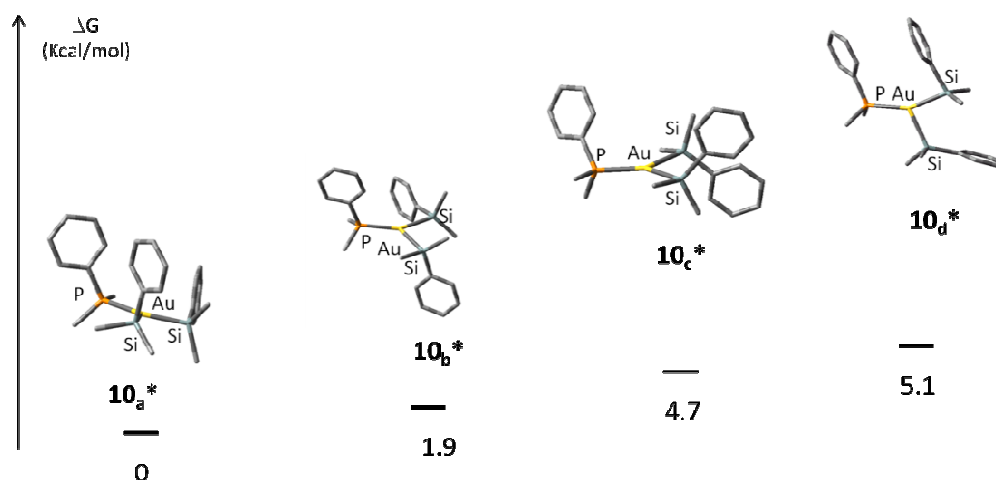


Figure 23 : Différents isomères possibles calculés pour le complexe **10**

			10_a* (DFT)	10_b*(DFT)	10_c*(DFT)	10_d*(DFT)
ΔG (kcal/mol)			0	+1.9	+4.7	+5.1
Structure	Si-Si		3.315	3.269	3.224	3.327
	P-Au		2.462	2.463	2.475	2.471
	Au-Si		2.444 / 2.418	2.448 / 2.443	2.451 / 2.450	2.451 / 2.427
	P-Au-Si		150.14 / 123.90	144.70 / 131.15	132.88 / 141.70	119.73 / 154.21
	Si-Au-Si		85.95	81.15	85.41	86.02
RMN	$\delta^{31}\text{P}$	exp 32	33.2	37	33.3	34.8
	$\delta^{29}\text{Si}$	40	57.9	57.7	66.1	73.1
	$J_{\text{Si-P}}$	40	42.3	39.7	41.1	42.7

Tableau 5 : Données significatives pour les isomères du complexe d'addition oxydante **10** (distance en Å, angle en °, δ en ppm, J en Hz)

Tous les résultats sont en accord avec l'obtention d'un complexe d'addition oxydante sur l'or, y compris en version intermoléculaire. La réaction est favorable thermodynamiquement, dès basse température, sans intermédiaire détectable. Dans la suite de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évolution des complexes d'addition oxydante, tous s'étant avérés instables à la température en solution.

C. Evolution en solution des complexes di- et monophosphine d'or (III) bis(silyle)

1. Formation de siloxane

a. Etude expérimentale

Lors de l'étude de l'addition oxydante sur l'or dans le chapitre précédent, nous avons utilisé le GaCl_3 comme abstracteur de chlore pour apporter plus de stabilité aux complexes d'or(III) bis(silyle). En effet, le complexe neutre **12** évolue à température ambiante (Schéma 15).

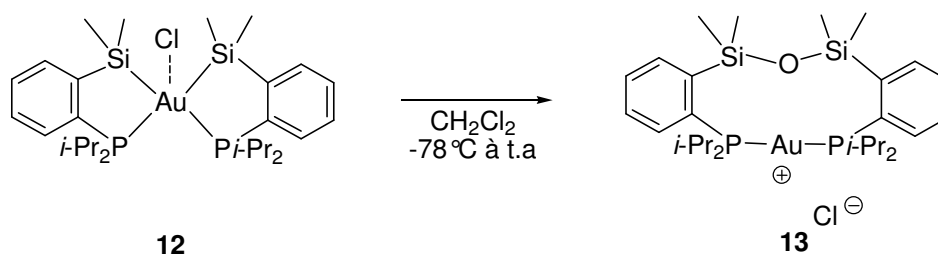


Schéma 15 : Obtention de siloxane à partir du complexe **12**

Lors de la remontée en température, on observe une évolution du signal en RMN ^{31}P de 87 ppm vers un autre composé dont le déplacement chimique en RMN ^{31}P est de 60 ppm. En RMN ^{29}Si , une évolution du signal est également observée lorsque le complexe est gardé à température ambiante. Le déplacement chimique du complexe d'or(III) (36.9 ppm) évolue vers un signal à 2.7 ppm, qui est proche du déplacement chimique de $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ (-0.8 ppm). La figure de couplage du signal obtenu par RMN ^{29}Si évolue également et le doublet dédoublé ($J_{\text{Si-P}} = 112.8$ et 8.4 Hz) et devient alors un système du second ordre $\text{AA}'\text{X}$ ($N = 6$ Hz) ($A = \text{Si}_1$, $A' = \text{Si}_2$, $X = \text{P}$). En effet, les deux atomes de silicium sont chimiquement équivalents mais magnétiquement inéquivalents. Le massif moléculaire obtenu par spectrométrie de masse correspond à la masse du complexe d'or (III) bis(silyle) + 16, soit l'incorporation d'un atome d'oxygène. Les analyses spectrométriques permettent de conclure que le complexe obtenu est un complexe d'or dans lequel un atome d'oxygène s'est inséré

dans la liaison Si-Si. Cette hypothèse a pu être confirmée par l'obtention de la structure moléculaire de **13** par diffraction des rayons-X (Figure 24).

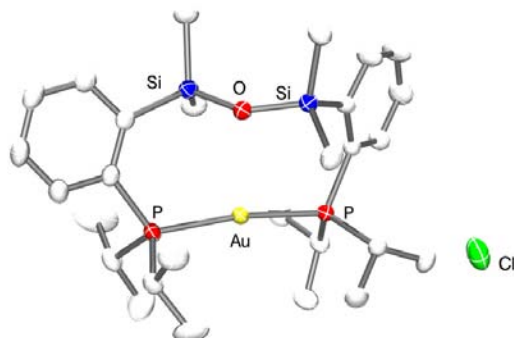


Figure 24 : Structure obtenue par diffraction des rayons-X de **13**

L'atome d'or est coordonné par les atomes de phosphore dans une géométrie linéaire ($\alpha\text{PAuP} = 171.12^\circ$), tandis que l'atome de chlore est éloigné (6.434 \AA) du centre métallique, ce qui montre le caractère ionique du complexe. Les distances AuSi (3.556 et 3.435 \AA) excèdent la somme des rayons covalents (2.47 \AA) de plus de 39 %. De plus, un atome d'oxygène est inséré dans la liaison Si-Si. Aucun contact Au-O n'est observé, la distance Au-O (2.854 \AA) excède la somme des rayons covalents (2.02 \AA) de plus de 41%. Le fragment Si-O-Si n'est pas dans le plan formé par P-Au-P (torsion de 41.4°).

Le complexe **13** est donc un complexe d'or pour lequel un atome d'oxygène s'est inséré dans la liaison Si-Si du ligand diphosphine disilane de départ. Cette transformation s'accompagne d'une réduction du centre métallique et conduit à un complexe d'or(I) de géométrie linéaire.

La formation de **13** peut être évitée en prenant des précautions extrêmes vis-à-vis des traces de dioxygène et d'eau (manipulations exclusivement en boîte à gants en milieu strictement anhydre). Ces observations semblent indiquer que la présence d'eau et/ou d'oxygène est nécessaire à la formation du complexe **13**. Nous avons également pu confirmer que l'addition oxydante de la liaison Si-Si est une étape nécessaire pour l'incorporation d'un atome d'oxygène. En effet, le complexe **14** pour lequel la liaison Si-Si n'est pas activée ne subit aucune réaction, même en présence de 5 équivalents d'eau (Schéma 16).

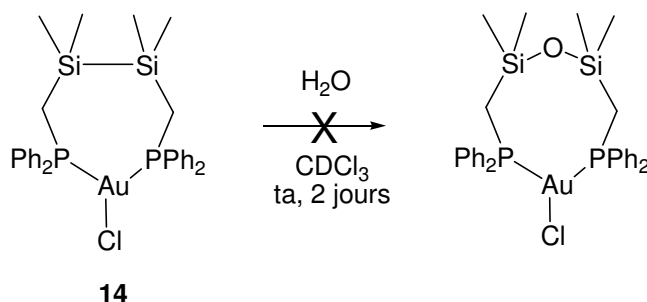


Schéma 16 : Insertion d'oxygène dans la liaison Si-Si sans addition oxydante préalable

De plus, la présence de l'atome de chlore semble jouer un rôle important dans cette réaction, puisque le complexe cationique **12**⁺ reste stable pendant plusieurs jours en solution à température ambiante.

Nous avons donc ensuite cherché à savoir si l'oxygène inséré provenait de l'eau et/ou du dioxygène. Le complexe **12** est soumis soit à une pression de 1.5 bar de dioxygène, soit mis en présence d'eau (1, 2, et 3 eq). Lors de ces différentes réactions, le complexe **12** se transforme majoritairement en **13** et en quelques produits non identifiés. Il est totalement converti après 19h de réaction avec un excès de dioxygène ou d'eau, alors que seulement 15% de produit d'insertion est observé dans des conditions standards. (Figure 25). Cette étude cinétique ne nous a pas permis de conclure quant à la provenance de l'atome d'oxygène inséré dans la liaison Si-O-Si.

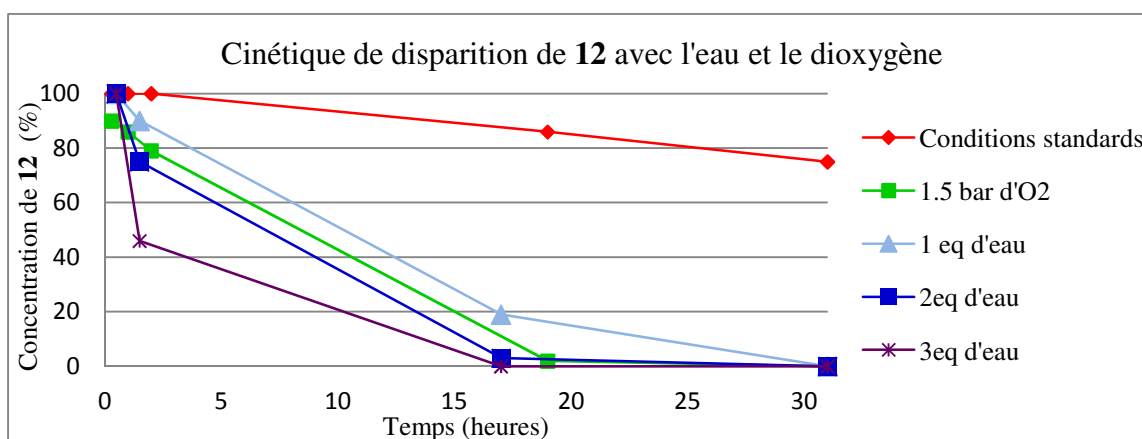


Figure 25 : Cinétique de réaction de disparition de **12** en fonction de la teneur en O₂ et en H₂O

Nous avons alors réalisé des études du même type avec du dioxygène et de l'eau marqués à l'oxygène 18 (¹⁸O₂ et H₂¹⁸O). Dans un premier temps, le complexe **12** en solution dans le

dichlorométhane est soumis à une pression de 0.66 bar de dioxygène marqué. La réaction est totale au bout de cinq jours. La solution ainsi obtenue est analysée par spectrométrie de masse haute résolution, et montre que 25% du complexe obtenu contient un ^{16}O et 75% un ^{18}O . Nous avons ensuite réalisé des expériences en mettant en présence le complexe **12** avec de l'eau marquée, puis quand la réaction est totale elle est analysée par spectrométrie de masse. L'analyse indique que 50% d' ^{18}O est incorporé lors de l'ajout de 1 équivalent d' H_2^{18}O et 83% lors de l'ajout de 5 équivalents d' H_2^{18}O (Figure 26). Le reste correspond à l'insertion d'un atome ^{16}O .

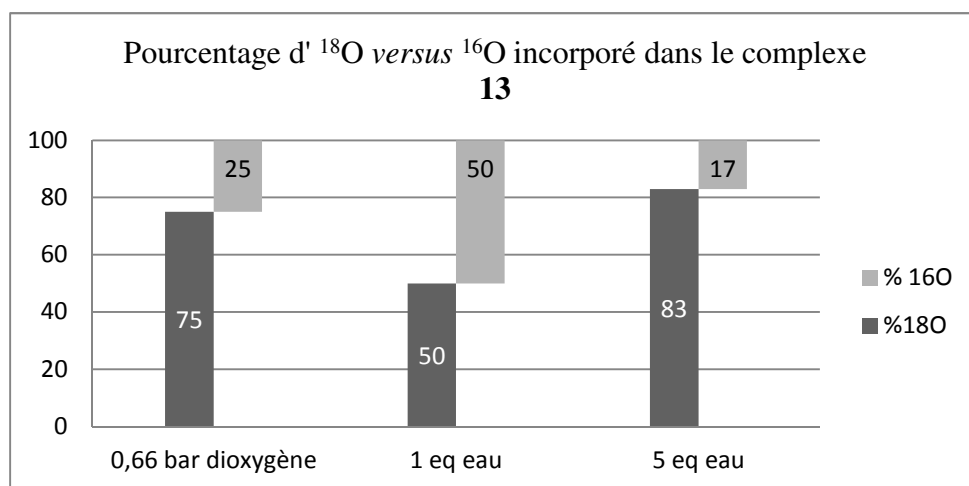


Figure 26 : Teneur en ^{18}O dans **13** en fonction de l'ajout du dioxygène ou de l'eau marqués

La formation de **13** a démontré le passage d'un complexe d'or(III)bis(silyle) à un complexe d'or(I) avec insertion d'un atome d'oxygène dans la liaison Si-Si. L'atome d'oxygène provient aussi bien de l'eau que du dioxygène. On peut noter que le processus mis en jeu dans cette réaction est de type $\text{Au}^{\text{I}} \rightarrow \text{Au}^{\text{III}} \rightarrow \text{Au}^{\text{I}}$.

b. Appréhension du processus

Lors de cette étude, nous avons pu voir que l'atome de chlore joue un rôle important dans l'incorporation de l'atome d'oxygène dans la liaison Si-Si. Des calculs théoriques ont été menés sur le complexe neutre et sur le cationique pour voir si la coordination du chlore a une influence sur les liaisons Au-Si. Les paramètres géométriques obtenus n'indiquent pas d'affaiblissement de la liaison Au-Si (pour complexe neutre : $d(\text{Au-Si}) = 3.56 \text{ \AA}$ et pour

complexe cationique : $d(\text{Au-Si}) = 3.60 \text{ \AA}$). Le chlore ne semble donc pas être impliqué de cette manière dans le mécanisme.

Dans le cas de l'eau, une réaction avec le chlore faiblement coordonné au centre métallique conduisant à l'acide chlorhydrique serait une possibilité. L'ion hydroxy ainsi formé pourrait éventuellement se coordonner au centre métallique, et réagir avec les groupements silyles pour conduire à un silanol. Le disiloxane serait finalement obtenu par condensation des deux silanols.

Notons que les métaux de transition ne se sont généralement pas employés pour former des siloxanes à partir de silane. Cependant, dans les réactions catalysées par les métaux de transition pour former des silanols à partir de silanes, la condensation acide ou basique des silanols conduit facilement à la formation de siloxanes,⁶⁰⁻⁶³ et seulement quelques exemples sont capables de l'éviter (Schéma 17).⁶⁴

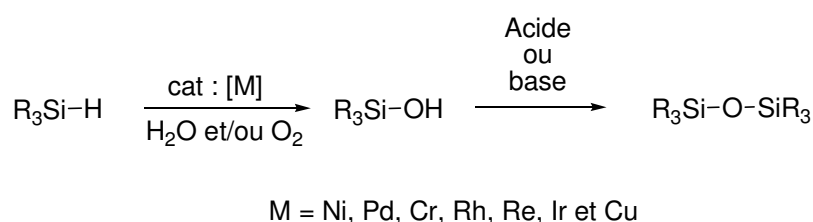


Schéma 17 : Obtention de silanols par catalyse métallique et condensation ultérieure en disiloxane

Dans le cas du dioxygène, on peut envisager une réaction préalable entre le centre métallique et le dioxygène.

Dans la littérature, l'or est utilisé comme un bon catalyseur de réaction d'oxydation avec l'oxygène comme oxydant. Les nanoparticules et clusters d'or ont été utilisés pour catalyser l'oxydation du monoxyde de carbone et des alcools avec le dioxygène.^{65,66} Plus récemment, des complexes d'or(III), supportés par des ligands de type bipyridines, avec un oxygène pontant, ont été isolés par le groupe de Cinellu.^{28,67-69} Les liaisons Au-O incluant celles de l'unité Au_2O_2 , qui peut être vue comme un dimère terminal d'unités Au-oxo, ont été récemment caractérisées dans plusieurs complexes (Schéma 18).⁶⁸

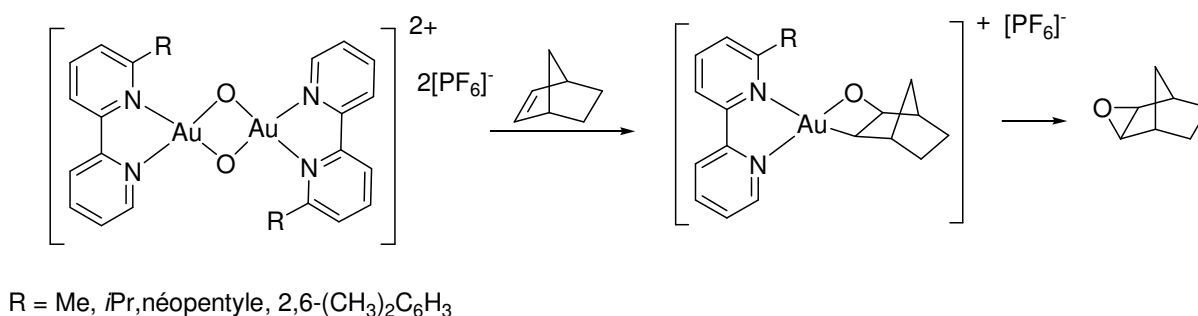


Schéma 18 : Complexe Au- μ -oxo isolé et utilisation pour l'oxydation d'alcènes en époxydes

Les complexes de type Au-oxo sont postulés comme intermédiaires dans les réactions d'oxydation catalysées à l'or, notamment dans l'oxydation des alcools en cétones ou aldéhydes. Deux exemples d'oxydation à l'or, avec incorporation d'un atome d'oxygène seront présentés ici. En 2001, Hill a démontré l'activité catalytique en milieu homogène d'un composé d'or(III) pour l'oxydation sélective de thioéthers.⁷⁰ Il a été démontré que la combinaison d'HAuCl₄ et AgNO₃ forme un catalyseur beaucoup plus actif que ceux précédemment rapportés pour cette réaction. La cinétique de la réaction en solution suggère que l'espèce active est Au(III)Cl₂NO₃(thioéther). L'étape cinétiquement déterminante impliquerait l'oxydation du thioéther par le composé Au(III), et la réoxydation de Au(I) en Au(III) par O₂ serait une étape rapide. Le thioéther serait alors transformé en ion chlorosulfonium, qui serait lui même hydrolysé par l'eau pour donner le sulfoxyde (Schéma 19). L'étude isotopique avec H₂¹⁸O démontre que la source d'oxygène pour la formation du produit vient exclusivement de l'eau et non des peroxydes ou du dioxygène.

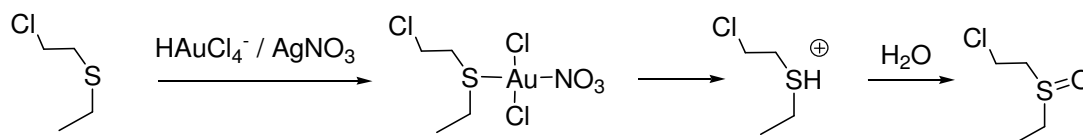


Schéma 19 : Oxydation d'un thioéther catalysée par l'or

En 2009, Corma et Sabater ont démontré qu'un complexe chiral d'or(III) pouvait accomplir l'époxydation d'oléfines en présence d'O₂ et PhIO. Des expériences catalytiques avec marquage à l'oxygène 18 ont montré que O₂ est activé par le catalyseur et peut être

directement incorporé dans l'époxyde, *via* un mécanisme non-radicalaire qui implique probablement la formation d'espèces d'or oxo ou péroxo. Des analyses électrochimiques et UV-Vis confirment la participation d'un cycle redox Au(I)/Au(III).⁷¹

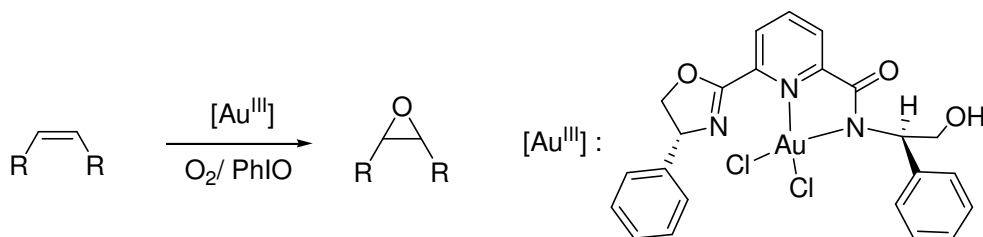


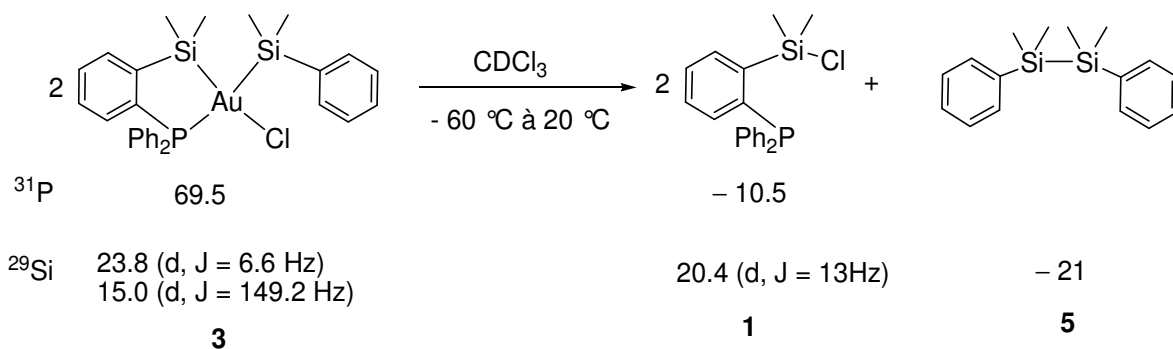
Schéma 20 : Réaction d'époxydation catalysée par un complexe d'or(III)

Nous avons donc vu que le complexe d'or(III)bis(silyle) **12** pouvait évoluer en un complexe d'or(I) par incorporation d'un atome d'oxygène dans la liaison Si-Si. Même si son mécanisme n'est à ce jour pas bien défini, cette réaction démontre que l'or est capable par addition oxydante de former un complexe d'or(III), qui peut reformer un complexe d'or(I) par réaction avec O₂ et H₂O. Ceci peut être formellement considéré comme un cycle redox conduit par l'or.

2. Réactivité du complexe d'or(III) monophosphinedisilane

Lors de l'étude de l'addition oxydante avec le complexe monophosphine d'or(III) bis(silyle) **3**, ce complexe s'est avéré instable à la température. Toujours dans le but de comprendre l'évolution de ces composés d'or(III), nous nous sommes demandé vers quels produits évoluait ce complexe, et quelle était la température critique pour le complexe **3**.

L'évolution du complexe neutre en solution dans le chloroforme deutéré a été étudiée. Le complexe est suivi par RMN multinoyaux (²⁹Si, ³¹P et ¹H) de -60°C à 20°C (Schéma 21). Les signaux sont bien définis de -60°C à -4 0°C et commencent à s'élargir vers -30°C, mais ce n'est qu'à 20°C que l'évolution du composé se produit.

Schéma 21 : Phénomène d'évolution de **3**

En début de réaction, les signaux deviennent plus larges et difficiles à interpréter. Au bout de deux heures, la réaction est complète. Par RMN ^{31}P , le signal du complexe **3** ($\delta = 69.5$ ppm) disparaît, tandis qu'un signal à -10.5 ppm apparaît. Par RMN ^{29}Si , les signaux de **3** [23.8 ppm (d, $^2J_{\text{Si-P}} = 6.6$ Hz, Si_α) ; 15.0 ppm (d, $^2J_{\text{Si-P}} = 149.2$ Hz, Si_β)] disparaissent pour donner deux nouveaux signaux à 20.4 ppm (d, $^3J_{\text{Si-P}} = 13$ Hz) et -21 ppm (s). Le signal à -10.5 ppm en RMN ^{31}P couple avec le signal à 20.4 ppm en RMN ^{29}Si . Cette signature RMN correspond au composé **1**, tandis que le signal à -21 ppm correspond au disilane **5**. La solution devient rouge foncé laissant penser à la formation d'or colloïdal, puis se forme un précipité noir attribuable à la formation d'agrégats.

L'évolution du complexe **3** en solution fait penser à la métathèse de liaisons σ Si-Si observée par Klinkhammer à partir de complexe mono(silyle) d'or, évoquée dans le chapitre précédent.⁷² Cette étude lui a permis d'observer la formation de liaisons Si-Si, ainsi que de différents clusters d'or par réactions d'addition oxydante / élimination réductrice autour de l'or.

La première étape de l'évolution du complexe **3** envisagée serait une élimination réductrice du silyle α et du chlorure en position *trans* pour former le composé **1**. Cette étape élémentaire met normalement en jeu des groupements situés en *cis* l'un de l'autre. Dans la littérature, il existe quelques exemples d'élimination réductrice « *trans* », notamment avec le platine (II). Dans un premier temps, les auteurs ont pensé à une élimination réductrice entre les ligands en position *trans*.⁷³ D'après les études mécanistiques, la réaction se produirait en fait par décooordination d'un ligand L (Schéma 22). Ceci permet un réarrangement en Y du complexe, puis l'élimination réductrice des deux groupements aryles, qui sont alors en position *cis* l'un par rapport à l'autre, peut se produire. Enfin, le ligand L se recoordine au centre métallique.

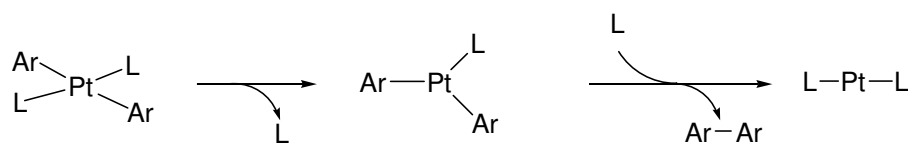


Schéma 22 : Mécanisme d'élimination réductrice à partir d'un complexe *trans* de platine (II)

Comme nous avons pu voir dans l'introduction, une étape de décooordination – reoordination pour former un intermédiaire tricoordonné semble nécessaire pour avoir un processus d'élimination réductrice dans le cas de l'or.

Grâce à ces observations, il est possible d'imaginer un mécanisme pour la formation de **1** à partir du complexe **3** (Schéma 23). La décooordination du ligand phosphine laisse la possibilité au complexe **3** d'accéder à la géométrie en Y, et permet ainsi l'élimination réductrice entre le silyle α et le chlorure pour générer le composé **1** et un complexe mono(silyle) d'or. Celui-ci conduirait ensuite à la formation du disilane **5** et d'agrégats d'or (Schéma 23).

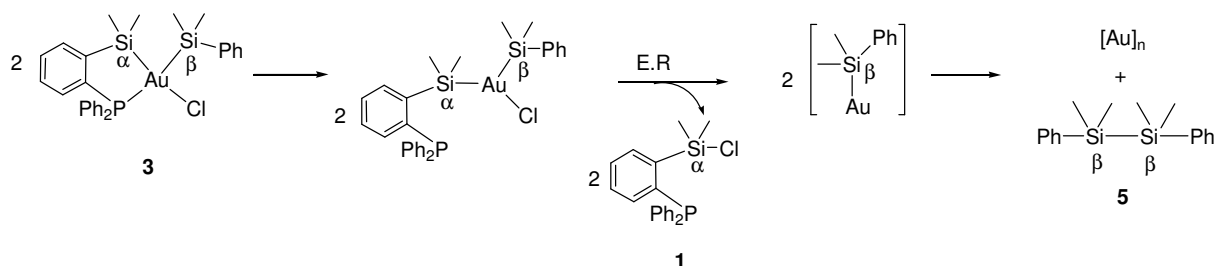


Schéma 23 : Mécanisme envisageable pour l'évolution du complexe **3**

D. Réactivité des complexes bis(silyle) d'or (III)

1. Introduction

Dans le paragraphe précédent, l'évolution des complexes d'or (III) bis(silyle) a été observée et rationalisée. Notamment, le complexe d'or (III) **12** obtenu à partir du ligand diphosphine réagit avec l'eau et le dioxygène. Pour cette réaction, il a été montré que le précurseur d'or (I) est oxydé en or (III), puis à nouveau réduit en or (I). Le changement de

degré d'oxydation du métal au cours de cette réaction s'apparente aux cycles catalytiques classiques pour les autres métaux de transition de la droite du tableau périodique. Dans le but de montrer que les complexes d'or(I) pouvaient avoir un comportement similaire aux métaux du groupe 10 (Ni^0 , Pd^0 et Pt^0), nous nous sommes alors intéressés à la réaction de bissilylation de substrats insaturés. Cette réaction typiquement catalysée par le palladium et le platine n'a jamais été réalisée avec l'or (Schéma 24).⁷⁴⁻⁷⁶

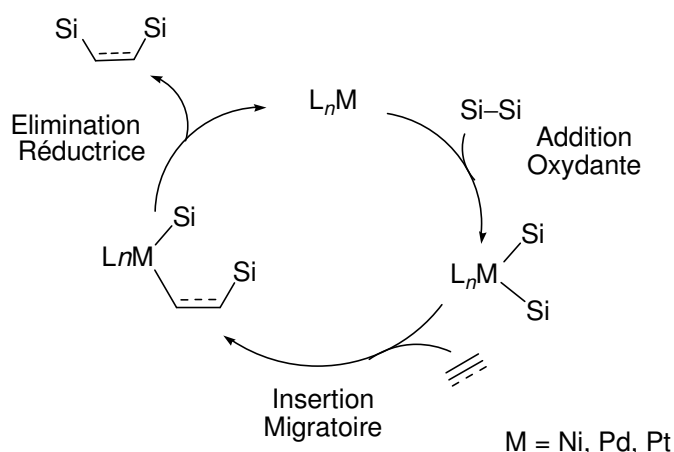


Schéma 24 : Mécanisme de bissilylation d'alcynes / alcènes catalysée par les métaux du groupe 10 (Ni, Pd, Pt)

Le mécanisme de la réaction pour le palladium et le platine est bien connu et consiste en trois étapes principales : (i) l'addition oxydante de la liaison Si-Si sur le centre métallique, (ii) l'insertion migratoire de l'alcène / alcyne dans la liaison M-Si, (iii) l'élimination réductrice qui génère le produit de bissilylation.

Nous avons décidé d'étudier le comportement des complexes d'or(I) avec une liaison Si-Si en présence d'alcène. La réaction de bissilylation catalysée par les métaux du groupe 10 étant rapportée comme plus efficace sur des alcynes terminaux déficients électroniquement,⁷⁶ nous avons choisi le propiolate de méthyle pour mener cette étude.

2. Du système intramoléculaire

Dans un premier temps, la réactivité du complexe monophosphine-disilane a été étudiée. En effet, ce complexe est bien défini et a pu être entièrement caractérisé. De plus, l'effet chélate du ligand pourrait permettre d'isoler des intermédiaires réactionnels.

Le complexe **3** est mis en solution en présence de propiolate de méthyle à -60°C , et la réaction est suivie par RMN à température variable de -60°C à 20°C (Schéma 25). On observe la même évolution qu'en absence d'alcyne, sans qu'aucun intermédiaire de coordination ou d'insertion de l'alcyne ne soit détecté.

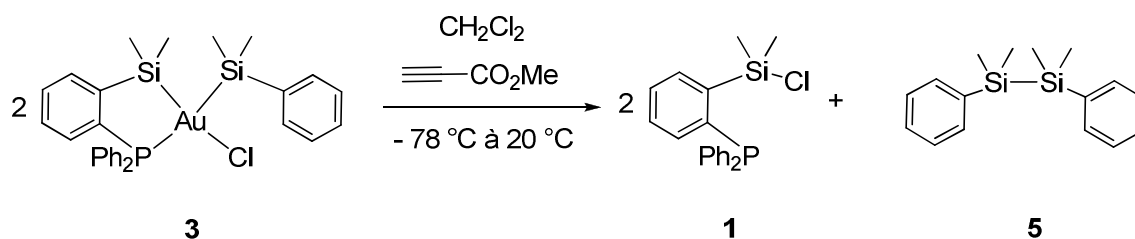


Schéma 25 : Evolution du complexe **3** en présence de propiolate de méthyle

Nous avons ensuite cationisé le complexe **3** afin de libérer un site de coordination pour l'alcyne. Le complexe **3** est alors rajouté sur une suspension d' AgNTf_2 à -80°C , puis filtré pour enlever les sels d'argent formés. Le propiolate de méthyle a été rajouté à basse température et la solution est remontée à température ambiante très lentement (3h) (Schéma 26).

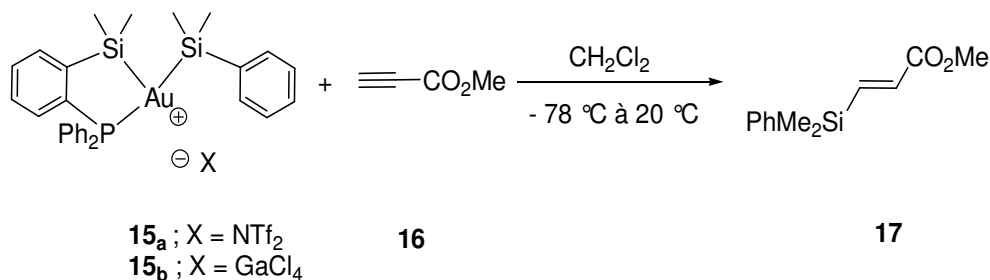


Schéma 26 : Réaction d'hydrosilylation menée par **15**

L'analyse de la solution obtenue par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse montre la formation du produit d'hydrosilylation **17** avec un rendement de 10 %. Un seul isomère du produit **17** a été observé, il a été identifié comme le stéréoisomère *E* par comparaison des données en RMN ^1H et de celles de la littérature.⁷⁷ Des composés de type siloxane et d'un précipité noir attribuable à des agrégats d'or sont également observés.

Cette réaction a été suivie par RMN multinoyaux (^1H , ^{31}P et ^{29}Si) de -80°C à 20°C pour essayer de comprendre la réactivité observée. A -80°C , par RMN ^{29}Si et ^{31}P , le complexe **15_a** est observé par RMN ^{31}P [$\delta = 69.7$ ppm (s)] et ^{29}Si [$\delta = 24.5$ ppm (d, $^2J_{\text{Si-P}} = 6.3$ Hz, Si_α); 14.6 ppm (d, $^2J_{\text{Si-P}} = 150.4$ Hz, Si_β)]. Ces signaux sont très proches de ceux obtenus pour le complexe neutre [RMN ^{31}P : $\delta = 69.5$ ppm (s) ; RMN ^{29}Si : $\delta = 23.8$ ppm (d, $^2J_{\text{Si-P}} = 6.6$ Hz, Si_α); 15.0 ppm (d, $^2J_{\text{Si-P}} = 149.2$ Hz, Si_β)], et suggèrent une géométrie similaire pour le complexe cationique et le neutre, avec un contact entre le centre métallique et NTf_2^- . Le produit d'hydrosilylation est formé à partir de -20°C et continue d'évoluer jusqu'à 20°C sans qu'aucun intermédiaire n'ait été observé. Le produit **17** est obtenu avec un rendement de $\sim 10\%$. Des produits de décomposition sont également observés dès -20°C par RMN ^{31}P [$\delta = 41$ et 40 ppm dans la zone des complexes d'or cationiques diphosphine (44 ppm)⁵²] et RMN ^{29}Si [(PhMe₂Si)₂O (0.8 ppm)].

Cette réaction a également été menée en utilisant GaCl_4^- comme contre-anion. Contrairement à ce qui avait été observé dans le cas de NTf_2^- , les signaux en RMN ^{31}P (**3** : 69.5 ppm ; **15_b** : 65.0 ppm) et RMN ^{29}Si (**3** : 23.8 ppm (d, $^2J_{\text{Si-P}} = 6.6$ Hz, Si_α); 15.0 ppm (d, $^2J_{\text{Si-P}} = 149.2$ Hz, Si_β) ; **15_b** : 28.8 ppm (d, $^2J_{\text{Si-P}} = 4.7$ Hz, Si_α); 18.4 (d, $^2J_{\text{Si-P}} = 119.5$ Hz, Si_β) des complexes neutre et cationique sont assez éloignés. Malgré la différence des données spectroscopiques suggérant une certaine modification de structure de NTf_2^- à GaCl_4^- , on observe pratiquement les mêmes résultats vis-à-vis du propiolate de méthyle (**17** est obtenu avec $\sim 10\%$ de rendement).

Ces complexes d'or(III) bis(silyle) **15** réalisent visiblement une réaction d'hydrosilylation d'alcyne, pour obtenir le produit d'hydrosilylation **17**. Un processus similaire à celui des métaux de la droite du tableau périodique est envisageable. Après l'addition oxydante de la liaison Si-Si, la première étape serait l'insertion migratoire de l'alcyne dans la liaison Au-Si, puis une protodéauration, qui est un processus favorable dans le cas de l'or (Schéma 27).⁷⁸

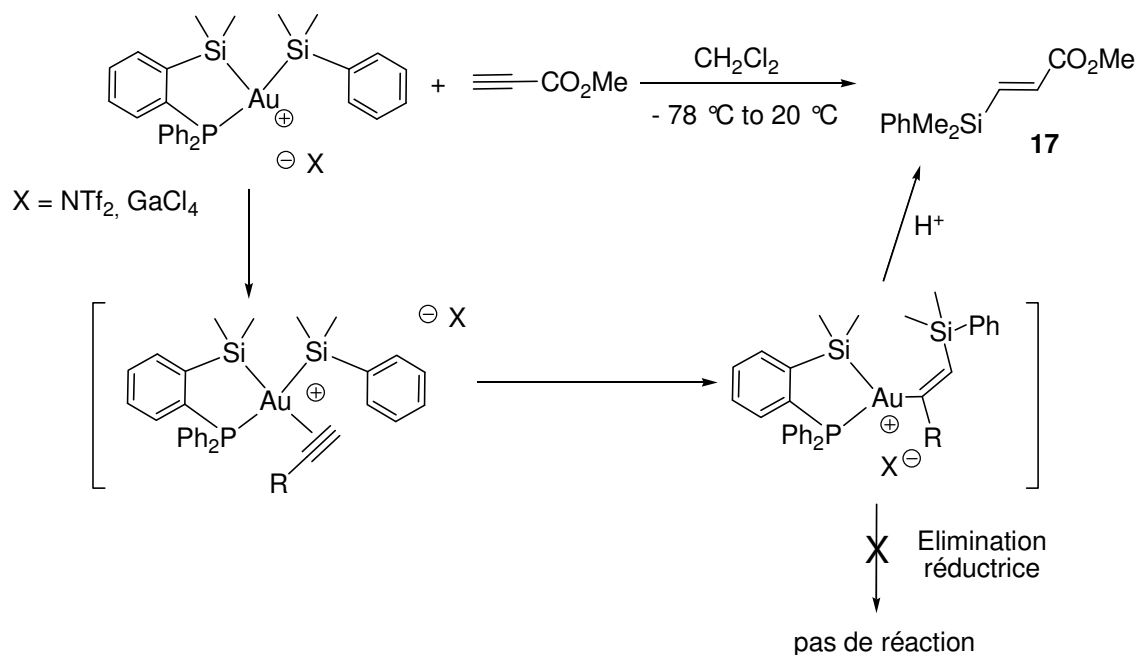


Schéma 27 : Mécanisme proposé pour la formation du produit d'hydrosilylation **17**

Si l'intermédiaire obtenu après l'insertion migratoire est bien présent dans le milieu, une étape d'élimination réductrice aurait pu être possible. L'étape de protodéauration, très favorable pour les complexes d'or, est visiblement plus rapide.⁷⁹

Nous avons ensuite étudié le comportement des complexes d'or vis-à-vis d'alcyne dans le cas où la liaison Si-Si n'est pas supportée par des groupements phosphines.

3. Vers la réactivité intermoléculaire

La réactivité a été menée avec les complexes cationiques, et plus particulièrement le complexe $[\text{PPh}_3\text{Au}]^+[\text{GaCl}_4]^-$ pour lequel l'addition oxydante de la liaison Si-Si a été mise en évidence spectroscopiquement. Le GaCl₃ puis le tétraméthyldiphényldisilane sont ajoutés à -90°C sur le précurseur **8**, afin de générer le complexe d'addition oxydante **9** *in situ*. Enfin, le propiolate de méthyle est additionné, et la solution est placée à température ambiante au bout de 30 minutes (Schéma 28).

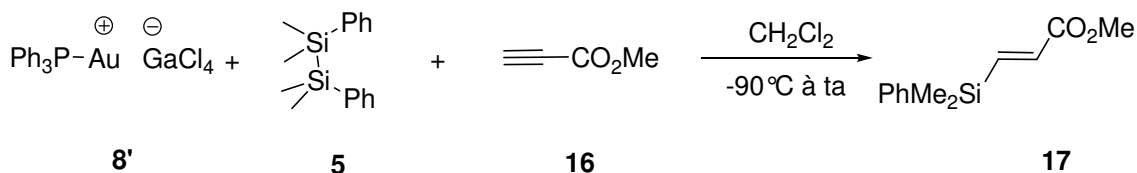


Schéma 28 : Réactivité avec le complexe cationique en intermoléculaire

L'analyse de la solution par spectroscopie RMN multinoyaux (^{29}Si , ^{13}C et ^1H) et spectrométrie de masse indique la formation du produit hydrosilylé **17**, identique à celui observé lors de la réaction avec le complexe cationique monophosphine bis(silyle) d'or (III) **3**. Ce composé a été obtenu après purification par chromatographie sur gel de silice, la faible quantité de produit obtenus après purification n'a pas permis de calculer un rendement. Par la suite, lors des différents essais, le rendement de cette réaction sera calculé à l'aide d'un standard interne, le mésitylène, rajouté *in situ* en fin de réaction. Le complexe **9** permet le transfert d'un atome de silicium sur l'alcyne, tandis que l'autre est impliqué dans la formation de $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ ($\delta^{29}\text{Si}$ RMN = -0.5 ppm) majoritairement et de PhMe_2SiCl ($\delta^{29}\text{Si}$ RMN = -21.1 ppm) minoritairement. Dans un premier temps, nous avons voulu savoir quelle était la cinétique de cette réaction. Celle-ci a donc été réalisée dans les conditions habituelles à -90°C et un prélèvement a été fait toutes les trente minutes pendant huit heures, en laissant remonter la température lentement jusqu'à 8°C . Puis, chaque prélèvement a été analysé par GC/masse. Le produit d'hydrosilylation **17** est présent dès le premier échantillon ($T = -90^\circ\text{C}$; $t = 1$ min), et sa formation n'évolue plus au cours du temps. D'après cette réaction, la formation du produit d'hydrosilylation semble être instantanée à basse température. Pour vérifier cette hypothèse, et confirmer que la formation du produit d'hydrosilylation n'a pas lieu lors du prélèvement, la même réaction a été reproduite, puis analysée par spectroscopie RMN multinoyaux à -80°C dès ajout de l'alcyne. Par RMN ^1H , la formation du produit d'hydrosilylation est observée. Cependant, le fait que le brut réactionnel ne soit pas propre n'a pas permis de calculer un rendement par intégration en RMN ^1H . Par RMN ^{29}Si , le signal du produit d'hydrosilylation (-10 ppm) est observé minoritairement, ainsi que PhMe_2SiCl (-21.1 ppm), $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ (-0.5 ppm) alors que le produit de départ $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2$ (21.5 ppm) reste majoritaire. En RMN ^{31}P , le signal majoritaire à 55.6 ppm correspondant à une espèce non identifiée, le complexe diphosphine cationique (43.6 ppm) étant quant à lui présent dans une proportion minoritaire (Figure 27).

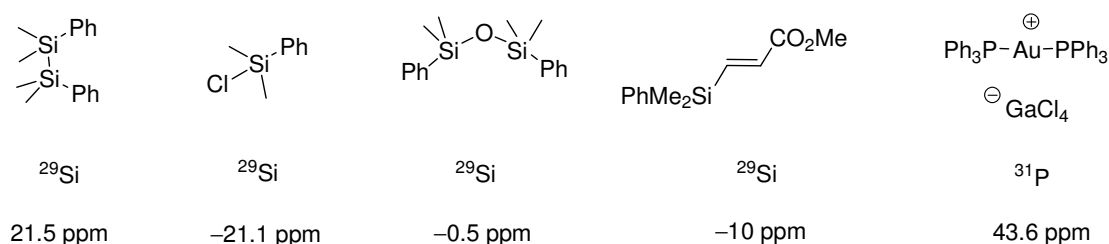


Figure 27 : Différents produits formés lors de la réaction Schéma 28

Nous avons voulu voir la nécessité d'activer la liaison Si-Si pour former le produit d'hydrosilylation. La réaction a été menée avec le complexe d'or neutre $\text{Me}_2\text{PhPAuCl}$, avec différentes stœchiométries de disilane par rapport à l'alcyne. De façon prévisible, aucune réaction n'a été observée même après plusieurs jours. Par RMN ^{31}P et ^1H , aucune évolution des différents composés n'a été observée. Seule la formation d'or métallique a pu être constatée. De plus, la nécessité du complexe d'or pour mener cette réaction a été prouvée par une autre réaction témoin mettant en présence le disilane, GaCl_3 et le propiolate de méthyle. Dans ces conditions, la formation du produit d'hydrosilylation n'est pas observée, mais seulement des disiloxanes et d'autres produits de décomposition (Schéma 29).

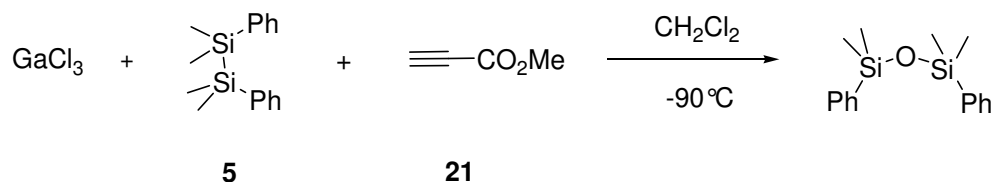
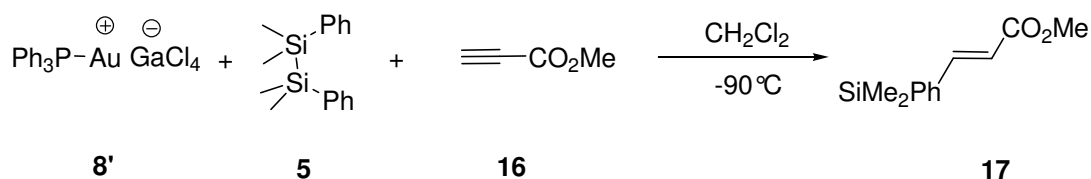


Schéma 29 : Réaction témoin en absence du complexe d'or

Le ratio des différents substrats a ensuite été varié afin d'obtenir une meilleure conversion. Quand la quantité d'alcyne par rapport au disilane est augmentée, la conversion augmente (entrée 2 ; Figure 28), mais même un large excès ne permet pas de dépasser 46% (entrée 3 ; Figure 28). L'ordre d'addition des réactifs sur le complexe cationique n'influe pas sur le rendement observé. Par contre, lorsque la stœchiométrie du disilane est augmentée (entrée 4 ; Figure 28), la conversion atteint 54%. Si l'efficacité reste à ce stade modeste, les résultats obtenus mettent en évidence un comportement original des complexes d'or. Il est intéressant de noter que le produit d'hydrosilylation peut être obtenu même en conditions substœchiométriques (entrée 5 ; Figure 28). En effet, il est intéressant de noter que par rapport à 1 équivalent d'or, 1.6 équivalents du produit d'hydrosilylation **17** est obtenu.



entrée	1	2	3	4	5
ratio 8'/5/16	1/1/1	1/1/2	1/1/10	1/2/1	1/20/10
Rdt (RMN) ^(a) 17	10%	22%	46%	54%	16%

T = -90°C, Solvant = CH₂Cl₂, t = 1h. ^(a) Le rendement est calculé par rapport entre le signal du proton vinylique et les signaux des méthyles du mésitylène ajouté comme étalon interne en fin de réaction.

Figure 28 : Réaction d'hydrosilylation de **16**, conduite par l'or.

L'influence du contre-ion a ensuite été étudiée. NTf₂⁻ a été choisi car, lors des différentes réactions faites pour obtenir un complexe d'addition oxydante en intermoléculaire, il avait été le seul avec GaCl₄⁻ à présenter une réactivité intéressante avec la liaison Si-Si.

La réaction conduite par le complexe **7'** a été étudiée dans les conditions optimales prédéfinies (Schéma 30). On obtient alors également l'alcène **17** avec un rendement de 29%. Le rendement du produit d'hydrosilylation obtenue n'est que légèrement supérieur à celui obtenue avec GaCl₄⁻ comme contre anion.

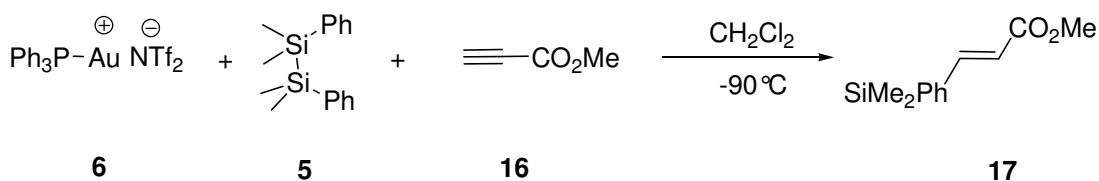


Schéma 30 : Variation du contre-anion

L'addition oxydante de la liaison Si-Si a été démontrée avec GaCl₃ et, si elle a bien lieu, l'espèce bis(silyle) d'or(III) ne semble pas être un intermédiaire clé dans cette réaction puisque, dans le cas du NTf₂⁻, la formation de l'espèce bis(silyle) d'or(III) n'a pas été observée alors que les mêmes résultats sont obtenus en réactivité.

Le produit de la réaction est formellement un produit d'hydrosilylation. Ce type de composé peut être généré par addition d'un hydrosilane sur une liaison multiple catalysée par les métaux de transition de la droite du tableau périodique.⁸⁰ Le mécanisme typique mis en jeu est l'addition oxydante de la liaison Si-H sur le centre métallique, suivie de l'insertion migratoire du substrat insaturé, et enfin une étape d'élimination réductrice générant le produit hydrosilylé. La formation *in situ* d'hydrosilane et son addition sur l'alcyne par un mécanisme similaire à celui décrit pour les autres métaux a donc été envisagée. Cependant, la réaction

stœchiométrique entre PhMe_2SiH , le propiolate de méthyle, et Ph_3PAu^+ n'a pas donné le produit d'hydrosilylation **17**, mais seulement le chlorosilane PhMe_2SiCl (Schéma 31). L'hydrogène transféré sur le produit **17** proviendrait donc vraisemblablement de dérivés protiques présents dans le milieu.

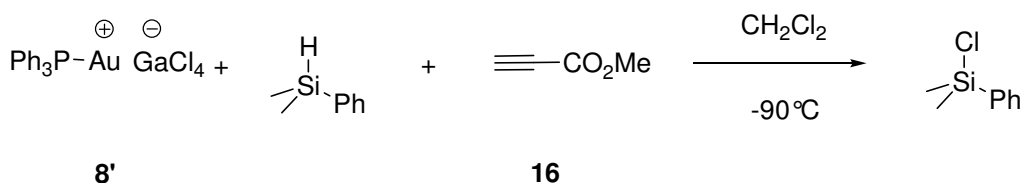


Schéma 31 : Essai de synthèse de **17** à partir d'un hydrosilane

Les complexes d'or **8'** et **6** permettent donc de transférer un atome de silicium sur un alcyne, tandis que l'autre est sacrifié au profit de la formation de $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{O}$. Cette réactivité est nouvelle pour l'or. Dans la suite de ce travail, nous avons initié une étude mécanistique pour cette réaction. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux exemples issus de la littérature de réactions catalysées par un métal du groupe 11 mettant en jeu l'activation de liaison Si-Si. Puis, nous avons essayé de voir si ce type de réactivité pouvait être mis en jeu dans la réaction étudiée dans ce paragraphe.

4. Eclaircissement du comportement : hypothèses mécanistiques

a. Réaction de disilylation catalysée au cuivre : étude bibliographique

L'incorporation efficace d'atome de silicium dans les molécules organiques permet l'obtention de composés organosilylés, qui sont des synthons importants en synthèse organique.⁸¹⁻⁸³ Parmi les réactions permettant d'atteindre ce but, l'addition conjuguée de silyles nucléophiles sur des systèmes insaturés est une méthode de synthèse particulièrement efficace. Typiquement, cette réaction peut être réalisée par addition de Michael d'anions silyles.⁸⁴⁻⁸⁸ Une stratégie alternative pour l'addition conjuguée de groupements silyles est la disilylation de cétones α,β -insaturées catalysée par les métaux. En 2004, Scheidt a étendu cette stratégie pour la disilylation d'esters α,β -insaturés (Schéma 32).⁸⁹ Il a démontré la

disilylation de malonates d'alkylidène avec un disilane catalysée par le cuivre(I) en présence d'une base de Lewis pour obtenir des diesters β -silylés.

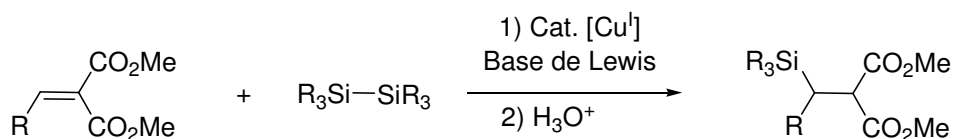


Schéma 32 : Obtention de diester β -silylé par catalyse au cuivre

Un cycle catalytique plausible pour cette réaction a pu être proposé (Schéma 33). Une interaction entre la base de Lewis (DMF) et le disilane produirait une espèce de silicium riche en électron qui subirait une transméallation avec le triflate de cuivre(I). L'intermédiaire de cuivre **A** réaliserait une addition conjuguée sur le malonate d'alkylidène, donnant ainsi le composé **B** d'énolate de cuivre qui serait piégé par le triflate de silyle / base de Lewis silyle adduit, en régénérant le catalyseur de cuivre (I). Le même type de réaction catalysée par le cuivre pour les substrats diborane et sila-borane a également été rapporté.^{90,91} Les mécanismes postulés pour ces réactions sont similaires à celui proposé par Scheidt. Dans le cas de diboranes, la protodémétallation peut être réalisée par un alcool afin de générer l'ester β -borylé fonctionnalisé. L'alcoolate régénère le catalyseur de cuivre. Dans ce mécanisme, l'auteur propose un équilibre entre les intermédiaires **B** et **B'**. Les réactions de disilylation ou de diboration sacrificielle catalysées au cuivre sont les seuls exemples mettant en jeu une liaison E-E (E = Si, B) et un métal du groupe 11.

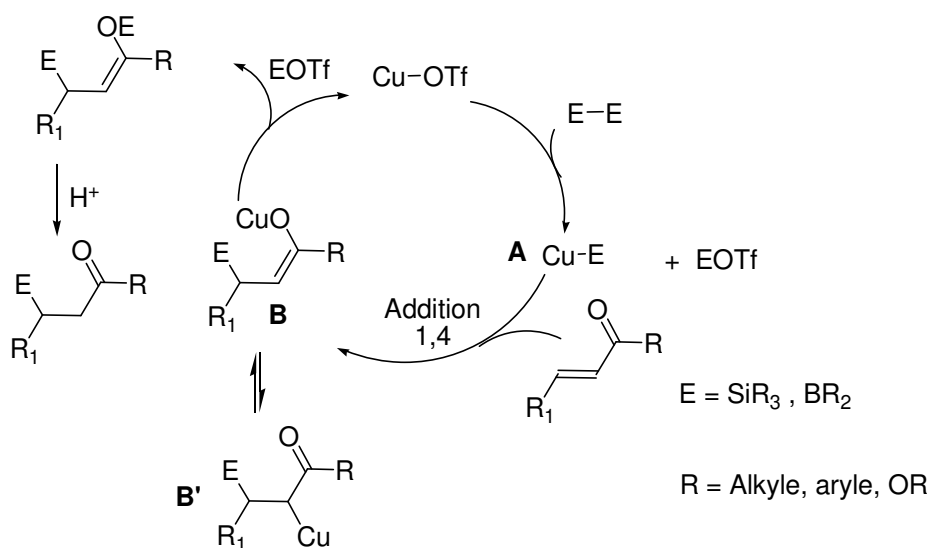


Schéma 33 : Mécanisme de disilylation et diboration catalysées au Cu^{I}

b. Etude de la réaction de disilylation avec l'or

Nous avons donc pensé qu'un processus similaire pouvait être mis en jeu pour l'obtention du produit d'hydrosilylation lors de la réactivité étudiée dans ce paragraphe. Le complexe **11** a été mis en présence de Me_3SiOTf et de l'alcyne **16** reproduisant ainsi les conditions évoquées dans la catalyse au cuivre (Schéma 34). La réaction a conduit à la formation de au produit d'hydrosilylation **18** à -80°C en une heure avec un rendement de $\sim 10\%$. Seul le groupement silyle porté initialement par le complexe d'or a été transféré.

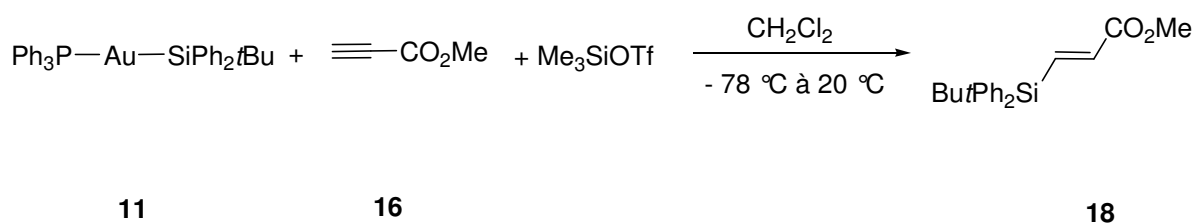
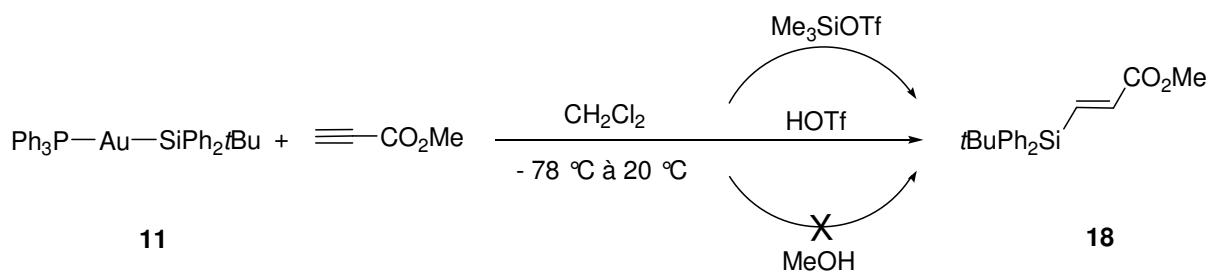


Schéma 34 : Synthèse du composé **18** par addition de Me_3SiOTf

Une réaction d'insertion du substrat dans la liaison Au-Si puis de protonolyse du complexe peut être postulée. Dans ce cas, la formation du produit d'hydrosilylation **18** ne nécessite pas la présence du triflate de silyle mais simplement une source de proton. Dans la catalyse au cuivre, la présence de R_3SiOTf est due à l'activation de la liaison Si-Si. Elle permet la régénération du catalyseur, mais ne rentre pas en jeu dans la formation du produit. Lorsque la réaction de **11** sur le propiolate de méthyle est menée en présence d'acide triflique comme source protique, la formation de l'alcène **18** a lieu lorsque la solution est remontée de -80°C à température ambiante en 30 minutes (Schéma 35). Quand le méthanol est utilisé comme source protique, le produit d'hydrolyse n'est pas obtenu, mais un complexe vinylique d'or, dont la formation sera commentée par la suite, est observé. Au vu de ces tests, il semble que la formation du produit d'hydrosilylation **18** résulte de l'insertion de l'alcyne dans la liaison Au-Si, suivie de la protodéauration du complexe vinylique d'or ainsi formé.

Schéma 35 : Variation de la source protique pour obtenir **18**

Lorsque la réaction de **11** sur le propiolate de méthyle a été menée sans aucune source protique dans le milieu, un complexe vinylique issu de l'insertion de l'alcyne dans la liaison Au-Si a pu être caractérisé par spectroscopie RMN (Schéma 36). Il se présente sous la forme de deux isomères (*Z* et *E*). Le complexe **19_Z** est majoritaire et la réaction n'évolue plus au bout de 12 jours à 15°C.

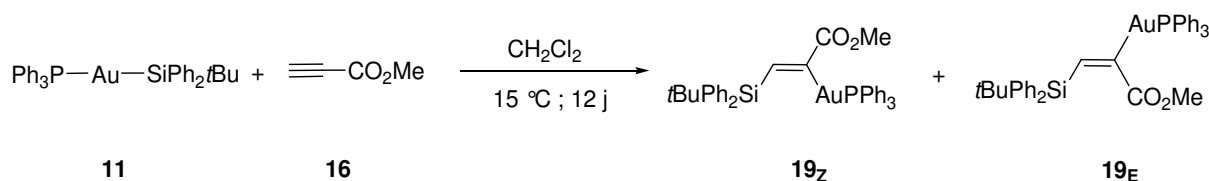


Schéma 36 : Insertion d'un alcyne dans la liaison Si-Si

En RMN ^1H , le signal du proton vinylique ($\delta = 7.29$ ppm pour **19_Z** et $\delta = 6.79$ ppm pour **19_E**) est déblindé par rapport à celui de l'alcyne de départ de ($\delta = 2.3$ ppm pour **16**). De plus, un couplage avec l'atome de phosphore coordonné à l'or est observé ($^4J_{\text{H-P}} = 17.7$ Hz pour **19_Z** et $^4J_{\text{H-P}} = 12.4$ Hz pour **19_E**). En RMN ^{13}C , les signaux pour les complexes **19_Z** et **19_E** [190.4 et 145.1 pour **19_Z** et 188.6 ppm et 139.3 ppm pour **19_E**] sont fortement déblindés par rapport à ceux de l'alcyne de départ (74.2 ppm et 76.2 ppm), confirmant la réduction de la triple liaison. Une expérience RMN 2D HMBC ^{31}P - ^1H montre des tâches de corrélation entre chacun de ces protons et un signal en ^{31}P (41.5 ppm pour **19_Z** et 41.1 ppm pour **19_E**). Ce déplacement chimique est similaire à ceux observés pour les complexes vinyliques d'or substitué par un fragment AuPPh₃ (43.0 à 44.4 ppm).⁹²⁻⁹⁴ En RMN ^{29}Si , les signaux sont blindés ($\delta = -12.5$ ppm pour **19_Z** et $\delta = -12.3$ ppm pour **19_E**) par rapport au complexe de départ (36 ppm pour **11**). Ils sont dans la zone connue des siliciums vinyliques et présentent un couplage avec l'atome de phosphore ($^4J_{\text{Si-P}} = 3.9$ Hz pour **19_Z** et $^4J_{\text{Si-P}} = 10.6$ Hz pour **19_E**).

Quatre isomères peuvent a priori être envisagés pour le composé **19** (Figure 29). La formation des isomères **19_c** et **19_d** a été infirmée par des analyses en RMN ^{13}C et ^1H - ^1H NOESY. La discrimination entre **19_z** et **19_E** a été faite par comparaison des constantes de couplage. Le couplage entre le proton vinylique et le phosphore est attendu plus grand pour **19_z** que pour **19_E**, tandis que la constante entre le silicium et le phosphore est attendue plus petite pour **19_z** que pour **19_E**. Le composé identifié comme étant majoritaire est donc **19_z** ($^4J_{\text{H-P}} = 17.7 \text{ Hz}$ et $^4J_{\text{Si-P}} = 3.9 \text{ Hz}$) et le composé minoritaire **19_E** ($^4J_{\text{H-P}} = 12.4 \text{ Hz}$ et $^4J_{\text{Si-P}} = 10.6 \text{ Hz}$). Les deux produits sont obtenus dans un ratio 70/30, qui ne varie pas au cours de la réaction.

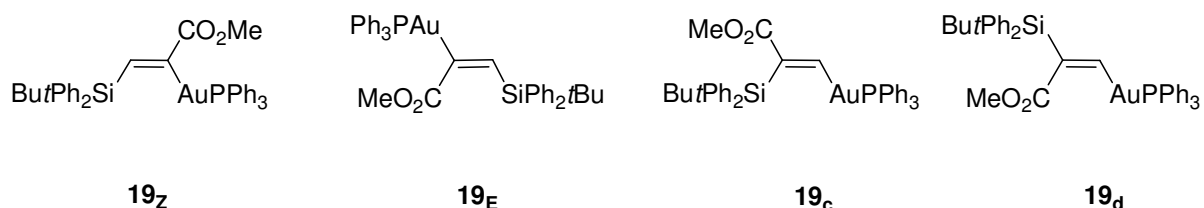


Figure 29 : 4 isomères possibles pour le composé **19**

Un des rares exemples de complexes vinyliques d'or portant des atomes d'hydrogène sur la double liaison a été caractérisé par Gagné (*vide infra*).⁹³ Les données RMN de ce complexe sont en accord avec celles obtenues pour le composé **19** et confirment la régiochimie des isomères formés (Tableau 6).

		Complexe de Gagné	19_z	19_E
RMN ^1H	H_a	5.62 ppm $^4J_{\text{H-P}} = 16.5 \text{ Hz}$	7.93 ppm $^4J_{\text{H-P}} = 17.8 \text{ Hz}$	—
	H_b	4.97 ppm $^4J_{\text{H-P}} = 7.5 \text{ Hz}$	—	6.79 ppm $^4J_{\text{H-P}} = 12.7 \text{ Hz}$
RMN ^{13}C	C_α	189.6 ppm $^2J_{\text{C-P}} = 119 \text{ Hz}$	190.4 ppm $^2J_{\text{C-P}} = 114.8 \text{ Hz}$	188.6 ppm $^2J_{\text{C-P}} = 110.8 \text{ Hz}$
	C_β	117.7 ppm singulet	145.1 ppm $^3J_{\text{C-P}} = 2.8 \text{ Hz}$	139.3 ppm $^3J_{\text{C-P}} = 4.3 \text{ Hz}$

Tableau 6 : Comparaison des données RMN du complexe vinylique d'or caractérisé par Gagné et du complexe **19**

Alors que l'étape d'insertion migratoire est connue avec plusieurs métaux de transition, très peu d'exemples existent sur la formation de complexes de type $M_{11}-C$ ($M_{11} = Cu, Ag, Au$) par insertion d'insaturation dans une liaison $M_{11}-E$ ($E = B, Si, C$). A ce jour, les seuls exemples connus de ce type de réaction ont été réalisés à partir de complexes de cuivre(I). La formation de ces complexes vinyliques d'or **19** par insertion migratoire est donc très surprenante. Le premier exemple a été isolé structuralement par Sadighi en 2006 à partir d'un complexe $(NHC)CuB(pin)$ ($pin = 1,1,2,2$ -tétraméthyléthylène glycol) et de styrène. (Schéma 37).⁹⁵ Il est intéressant de noter que ce composé a été démontré comme intermédiaire de la réaction de diboration exposée précédemment.

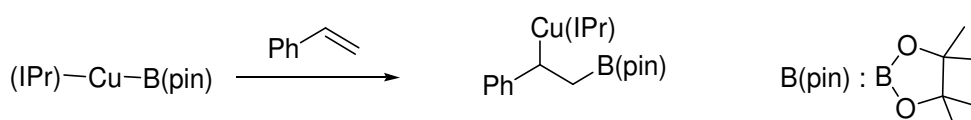


Schéma 37 : Insertion de styrène dans la liaison Cu-B

Les complexes vinyliques d'or sont proposés, depuis plus d'une dizaine d'année comme étant des intermédiaires de la réaction d'activation électrophile de liaisons π . Le mécanisme de formation serait par coordination π du substrat insaturé au centre métallique, suivie de l'attaque par un nucléophile, puis, qui, par une protodéauration rapide, conduit à la formation du produit organique et régénère le catalyseur (Schéma 38). La rapidité de cette dernière étape a rendu difficile la caractérisation de complexes de type **C**, méconnus malgré leur rôle central dans les cycles catalytiques standards. Depuis quelques années, de plus en plus d'études sont menées pour comprendre le mécanisme de cette réaction.

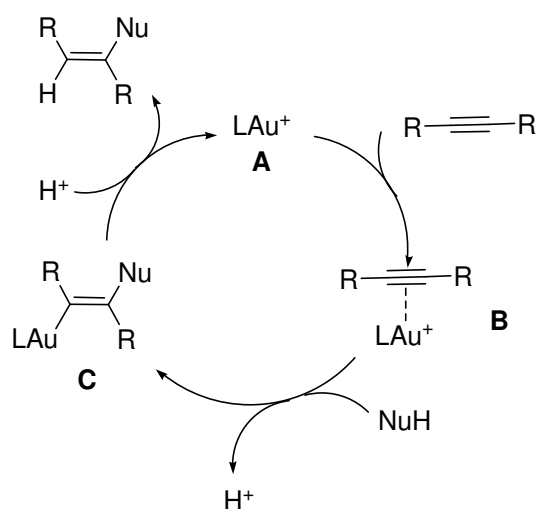


Schéma 38 : Cycle catalytique de la réaction d'activation π électrophilique par l'or

En 2007, Sadighi étudie la réaction d'hydrofluoration d'alcyne catalysée par l'or. Lors de cette étude, il a caractérisé un complexe vinylique d'or, à partir d'un complexe SIPrAuF (SIPr = 1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)imidazolin-2-ylidène) et de 3-hexyne (Schéma 39).⁹⁶ Le mécanisme de cette réaction mettrait en jeu un déplacement de l'atome de fluor par l'alcyne, qui conduirait au complexe π alcyne correspondant. Cette étape serait suivie de l'attaque nucléophile du fluorure ainsi généré pour former le complexe vinylique. Aucun intermédiaire de cette réaction n'a pu être observé. Cependant, le même composé est obtenu lors de la réaction entre le complexe cationique **D** et une source de fluorure non acide $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{N}^+\text{F}^-$. L'ajout d'acide sur le complexe vinylique conduit à la formation du produit d'hydrofluoration par une étape de protodéauration.

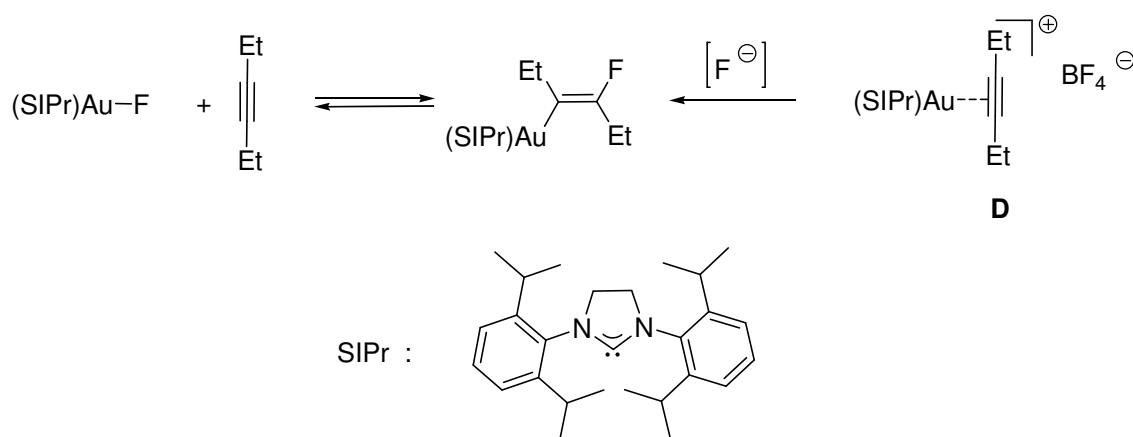


Schéma 39 : Complexe vinylique d'or obtenu par addition de fluorure sur un complexe d'or π alcyne

Hashmi a obtenu et caractérisé structuralement le même type de complexes à partir de différents alcynes de type *N*-propargylcarboxamides (Schéma 40).⁹⁴ C'est ici l'ajout d'une base, la triéthylamine, qui a permis d'éviter la protodéauration *in situ*.

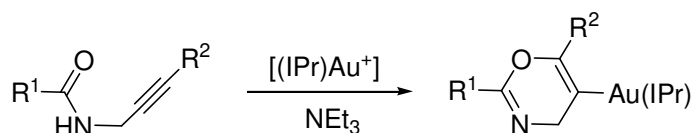


Schéma 40 : Complexes vinyliques d'or dérivés de *N*-propargylcarboxamides

Un autre exemple de complexe vinylique d'or obtenu à partir d'un alcyne a été décrit lors de la réaction d'hydroammoniumation (Schéma 41).⁹⁷ Au cours de cette étude, Bertrand démontre également l'obtention du composé organique correspondant par protéauration du complexe vinylique d'or.

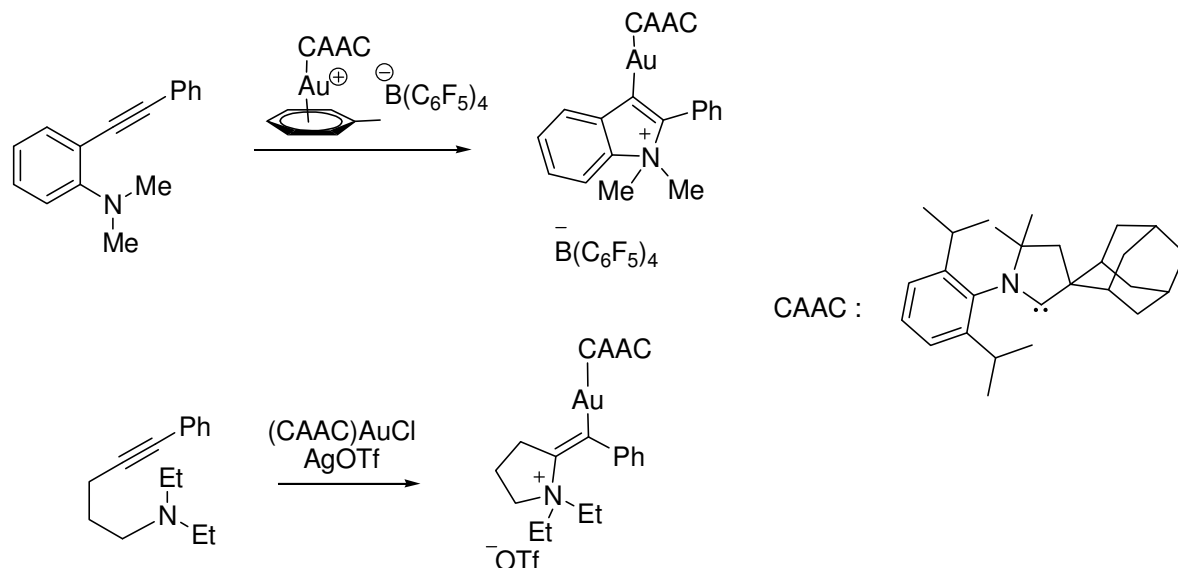


Schéma 41 : Complexe vinylique d'or obtenu par Bertrand

Dans une étude récente sur l'hydroarylation catalytique d'allène, Gagné a également caractérisé un complexe vinylique d'or comme intermédiaire. (Schéma 42).⁹³

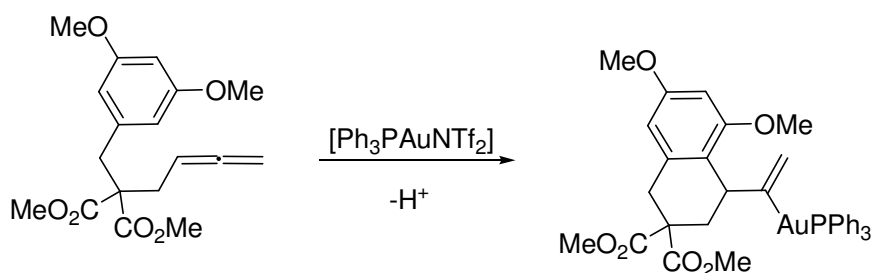


Schéma 42 : Complexe d'or vinylique isolé par réaction d'hydroarylation d'allènes

On peut aussi rappeler que, dans la réaction de couplage croisé catalysée par le couple Pd/Au, l'intermédiaire postulé est un complexe vinylique d'or. Le vinyle ainsi formé peut être ensuite transféré sur un substrat C-C insaturé. Blum a récemment démontré que cette étape ne

pouvait pas être effectuée par insertion migratoire directe dans la liaison Au–R (R = vinyle) mais par une réaction de transmétallation Au/Pd (cf. introduction).³⁸

Le piégeage des intermédiaires de réactions permet donc de mieux comprendre les réactions étudiées. Le complexe **19** est très intéressant au titre qu'il est le premier exemple d'insertion directe d'un composé insaturé dans une liaison Au–X, alors que cette étape est considérée comme étant extrêmement difficile pour l'or. Cette observation ouvre de nouvelles perspectives pour la catalyse à l'or.

c. Hypothèses mécanistiques

Cette étude a donc permis (i) la caractérisation du complexe d'addition oxydante, (ii) l'étude de la réaction d'hydrosilylation formelle d'alcyne avec l'or et (iii) la caractérisation du complexe vinylique d'or par insertion migratoire. Ces résultats nous permettent d'envisager différents mécanismes pour la formation du produit d'hydrosilylation **17**, à partir d'un complexe d'or (I) cationique et de disilane.

Le premier mécanisme mettrait d'abord en jeu une étape d'addition oxydante qui a pu être démontrée, suivie de l'insertion migratoire de l'alcyne précoordonné au centre métallique cationique. Enfin, l'étape de protodéauration, favorable pour les complexes d'or, se produirait avant l'élimination réductrice (Schéma 43). A noter que l'étape d'insertion migratoire a pu être démontrée avec un complexe d'or (I), alors qu'ici l'espèce active serait un complexe d'or(III).

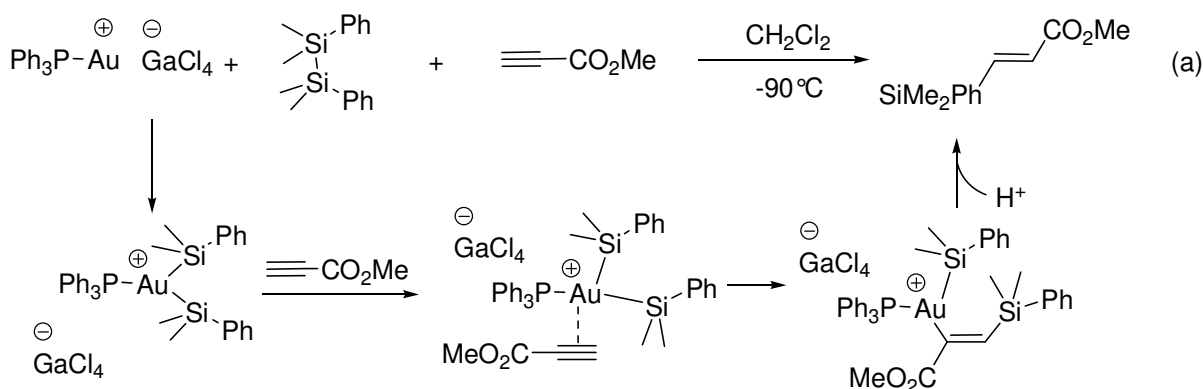


Schéma 43 : Premier mécanisme proposé pour la formation de **17**

Le second mécanisme mettrait en jeu un complexe silyle d'or(I) comme précurseur clé. Celui-ci pouvant être obtenu directement à partir du complexe cationique d'or (formellement par métathèse avec le disilane) ou bien par évolution du complexe d'or (III) bis(silyle) issu de l'addition oxydante du disilane. L'étape clé serait alors l'insertion migratoire déjà démontrée dans le cas du complexe d'or(I), suivie d'une réaction de protodéauration pour obtenir le produit hydrosilylé (Schéma 44).

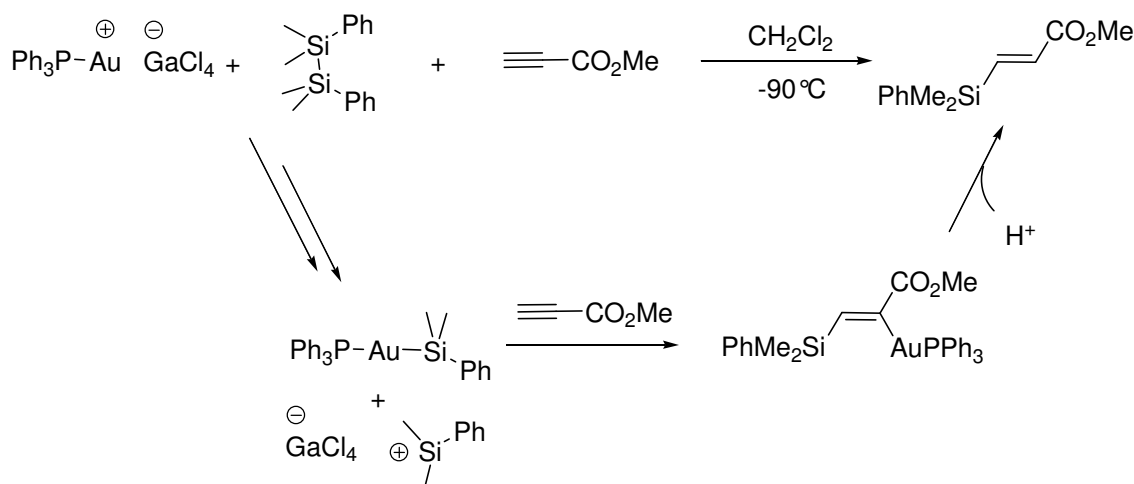


Schéma 44 : Second mécanisme proposé pour la formation de **17**

E. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés de façon plus globale au processus d'addition oxydante avec l'or.

Tout d'abord, nous avons mis en évidence que ce processus est intrinsèquement favorable pour l'or. Les complexes d'or(III) bis(silyle) ont été obtenus d'une part avec un ligand dont la liaison Si-Si n'est supportée que par un bras phosphoré, et d'autre part avec un système intermoléculaire. Ces complexes, bien qu'ils aient été entièrement caractérisés, se sont avérés instables en solution. L'étude de leur évolution a permis de mettre en évidence : (i) l'insertion d'un atome d'oxygène entre les deux siliciums avec retour de l'or au degré d'oxydation +I et (ii) une réaction assimilée à une métathèse σ .

Ensuite, la réaction entre les différents complexes d'or(III) bis(silyle) et un alcyne a été étudiée, et, a conduit à la formation du produit d'hydrosilylation correspondant. La formation de ce produit étant inattendue, une étude mécanistique a été initiée pour comprendre le processus. Nous avons notamment caractérisé un complexe vinylique d'or(I), suite à

l'insertion migratoire d'un alcyne dans une liaison Au-Si. Les différents complexes caractérisés dans cette étude nous ont permis de proposer deux mécanismes possibles pour la formation du produit d'hydrosilylation.

Les résultats originaux obtenus dans ce chapitre laissent entrevoir la possibilité de nouvelles réactivités avec l'or.

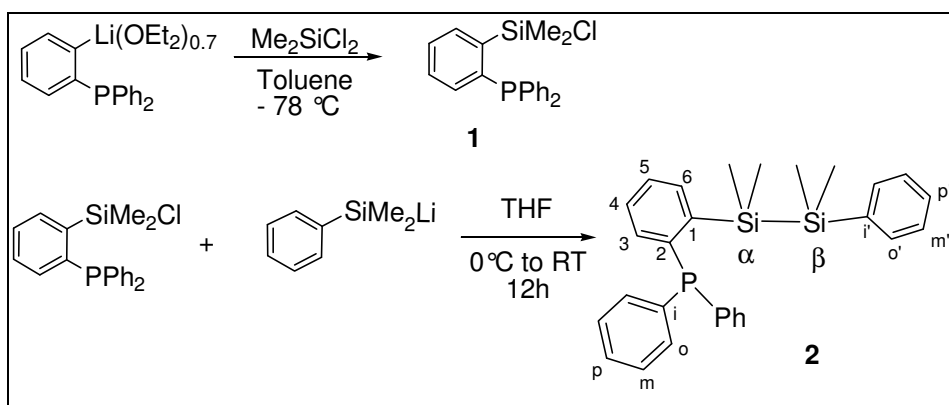
Références

1. Gong, J. *Chem. Rev.* **2011**, DOI : 10.1021/cr200041p.
2. Carabineiro, S. A. C.; Nieuwenhuys, B. E. *Gold Bull.* **2010**, *43*, 252.
3. Honig, E. S. *Spec. Chem. Mag.* **2010**, *30*, 15.
4. Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2096.
5. Hashmi, A. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180.
6. Arcadi, A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266.
7. Gorin, D. J.; Sherry, B. D.; Toste, F. D. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351.
8. Li, Z.; Brouwer, C.; He, C. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239.
9. Jimenez-Nunez, E.; Echavarren, A. M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326.
10. Bond, G. C. *Gold Bull.* **1972**, *5*, 11.
11. Hashmi, A. S. *Gold Bull.* **2004**, *37*, 51.
12. Bond, G. C.; Sermon, P. A. *Gold Bull.* **1973**, *6*, 102.
13. Haruta, M. *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 405.
14. Hutchings, G. J. *J. Catal.* **1985**, *96*, 292.
15. Ito, Y.; Sawamura, M.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405.
16. Fukuda, Y.; Utimoto, K. *Synthesis* **1991**, 975.
17. Fukuda, Y.; Utimoto, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2013.
18. Fukuda, Y.; Utimoto, K. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729.
19. Teles, J. H.; Brode, S.; Chabanas, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415.
20. Hashmi, A. S. *Gold Bull.* **2003**, *36*, 3.
21. Fuerstner, A.; Davies, P. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410.
22. Schulte, P.; Behrens, U. *Chem. Commun.* **1998**, 1633.
23. Shapiro, N. D.; Toste, F. D. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 2779.
24. Wu, J.; Kroll, P.; Dias, H. V. R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 423.
25. Dias, H. V. R.; Fianchini, M.; Cundari, T. R.; Campana, C. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 556.
26. Fluegge, S.; Anoop, A.; Goddard, R.; Thiel, W.; Fürstner, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8558.
27. Lavallo, V.; Frey, G. D.; Kousar, S.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 13569.
28. Cinelli, M. A.; Minghetti, G.; Stoccoro, S.; Zucca, A.; Manassero, M. *Chem. Commun.* **2004**, 1618.
29. Dias, H. V. R.; Wu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 7814.
30. Brown, T. J.; Sugie, A.; Dickens, M. G.; Widenhoefer, R. A. *Organometallics* **2010**, *29*, 4207.
31. Garcia-Mota, M.; Cabello, N.; Maseras, F.; Echavarren, A. M.; Perez-Ramirez, J.; Lopez, N. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1624.
32. Hashmi, A. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5232.
33. Fürstner, A.; Morency, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5030.
34. Hashmi, A. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6754.
35. Echavarren, A. M. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 431.
36. Benitez, D.; Shapiro, N. D.; Tkatchouk, E.; Wang, Y.; Goddard, W. A., III; Toste, F. D. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 482, S482.
37. Hopkinson, M. N.; Gee, A. D.; Gouverneur, V. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8248.
38. Shi, Y.; Ramgren, S. D.; Blum, S. A. *Organometallics* **2009**, *28*, 1275.
39. Mankad, N. P.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12859.
40. Johnson, M. T.; Marthinus Janse van Rensburg, J.; Axelsson, M.; Ahlquist, M. S. G.; Wendt, O. F. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2373.
41. Tamaki, A.; Kochi, J. K. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, C81-C84.
42. Tamaki, A.; Kochi, J. K. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, 411.
43. Scott, V. J.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **2010**, *29*, 4090.
44. Mankad, N. P.; Toste, F. D. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 72.
45. Quintard, D.; Keller, M.; Breit, B. *Synthesis* **2004**, 905.
46. Trost, B. M.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 484.
47. Mézailles, N.; Ricard, L.; Gagosz, F. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4133.
48. Albert, B. J.; Yamamoto, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 2747.
49. Sircoglou, M.; Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Saffon, N.; Miqueu, K.; Gu, W.; Mercy, M.; Chen, C. H.; Foxman, B. M.; Maron, L.; Ozerov, O. V.; Bourissou, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16729.
50. Gualco, P.; Ladeira, S.; Miqueu, K.; Amgoune, A.; Bourissou, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8320.

51. Al-Sa'ady, A. K. H.; McAuliffe, C. A.; Moss, K.; Parish, R. V.; Fields, R. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans* **1984**, 491.
52. de Frémont, P.; Clavier, H. ü.; Rosa, V.; Avilés, T.; Braunstein, P. *Organometallics* **2011**, 30, 2241.
53. Meyer, J.; Willnecker, J.; Schubert, U. *Chem. Ber.* **1989**, 122, 223.
54. Monge, O.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *Z. Naturforsch. B* **1999**, 54, 26.
55. Meyer, J.; Piana, H.; Wagner, H.; Schubert, U. *Chem. Ber.* **1990**, 123, 791.
56. Piana, H.; Wagner, H.; Schubert, U. *Chem. Ber.* **1991**, 124, 63.
57. Theil, M.; Jutzi, P.; Neumann, B.; Stämmler, A.; Stämmler, H. G. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 662, 34.
58. Voir partie expérimentale
59. Bernd, W. Applications of ^{29}Si NMR Parameters. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Volume 57 ed.; Webb, G. A., Ed.; Academic Press: **2006**; pp 1-49.
60. Sommer, L. H.; Lyons, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7061.
61. Matarasso-Tchiroukhine, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 681.
62. Egger, C.; Schubert, U. *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 783.
63. Schubert, U.; Lorenz, C. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1258.
64. Lee, Y.; Seomoon, D.; Kim, S.; Han, H.; Chang, S.; Lee, P. H. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1741.
65. Comotti, M.; Della, P.; Matarrese, R.; Rossi, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 5812.
66. Arcadi, A.; Di, G. *Curr. Org. Chem.* **2004**, 8, 795.
67. Cinellu, M. A.; Minghetti, G.; Pinna, M. V.; Stoccoro, S.; Zucca, A.; Manassero, M. *Chem. Commun.* **1998**, 2397.
68. Cinellu, M. A.; Minghetti, G.; Pinna, M. V.; Stoccoro, S.; Zucca, A.; Manassero, M.; Sansoni, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1735.
69. Cinellu, M. A.; Minghetti, G.; Cocco, F.; Stoccoro, S.; Zucca, A.; Manassero, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 6892.
70. Boring, E.; Geletii, Y. V.; Hill, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1625.
71. Corma, A.; Domínguez, I.; Doménech, A.; Fornés, V.; Gòmez-García, C. J.; Ròdenas, T.; Sabater, M. a. *J. J. Catal.* **2009**, 265, 238.
72. Wilfling, M.; Klinkhammer, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 3219.
73. Ertl, J.; Debaerdemaeker, T.; Brune, H. A. *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3860.
74. Sharma, H. K.; Pannell, K. H. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1351.
75. Suginome, M.; Ito, Y. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3221.
76. Beletskaya, I.; Moberg, C. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2320.
77. Voir partie expérimentale
78. Hashmi, A. S.; Pernpointner, M.; Hansmann, M. M. *Faraday Discuss.* **2011**, 152, 179.
79. Roth, K. E.; Blum, S. A. *Organometallics* **2010**, 29, 1712.
80. Corey, J. Y. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 863.
81. Weber; W.P *Silicon Reagents for Organic Synthesis*; Springer-Verlag: Berlin, **1983**.
82. *Silicon Reagents in Organic Synthesis*; Academic Press: Orlando, **1988**.
83. Fleming, I.; Barbero, A.; Walter, D. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2063.
84. *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*; Pergamon Press: Oxford, **1992**.
85. Ager, D. J.; Fleming, I.; Patel, S. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 2520.
86. Crump, R. A. N. C.; Fleming, I.; Urch, C. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 701.
87. Lipshutz, B. H.; Sclafani, J. A.; Takanami, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4021.
88. Taylor, R. J. K. *Organocopper Reagents: A Practical Approach*; Oxford University Press: Oxford, **1994**.
89. Clark, C. T.; Lake, J. F.; Scheidt, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 126, 84.
90. Mun, S.; Lee, J. E.; Yun, J. *Org. Lett.* **2006**, 8, 4887.
91. Lee, K. s.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2898.
92. Seidel, G.; Lehmann, C. W.; Fürstner, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 8466.
93. Weber, D.; Tarselli, M. A.; Gagné, M. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 5733.
94. Hashmi, A. S.; Schuster, A. M.; Rominger, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 8247.
95. Laitar, D. S.; Tsui, E. Y.; Sadighi, J. P. *Organometallics* **2006**, 25, 2405.
96. Akana, J. A.; Bhattacharyya, K. X.; Müller, P.; Sadighi, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7736.
97. Zeng, X.; Kinjo, R.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 942.

Partie expérimentale et théorique

Synthesis of monophosphine disilane ligand 2



A solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 3.0 mL, 4.8 mmol) was added at -40°C to a solution of 1-bromo-2-diphenylphosphinobenzene (1.50 g, 4.4 mmol) in diethyl ether (9 mL). The solution was allowed to warm to room temperature for 1 hour, and then the solution was cooled to -40°C to induce precipitation. The supernatant was filtered-off and the residue was dried under vacuum to give a white solid. The *o*-lithiated diphenylphenylphosphine was thereby obtained in 87% yield as a diethyl ether solvate. A solution of the *o*-lithiated diphenylphenylphosphine (1.21 g, 3.8 mmol) in toluene (20 mL) was added dropwise to a solution of Me_2SiCl_2 (691 μL , 5.7 mmol) in toluene (10 mL) at -78°C . The solution was allowed to warm slowly to room temperature overnight. The volatiles were removed under vacuum, and the product was extracted from the salts with pentane (3 x 30 mL). The resulting monophosphine chlorosilane is used without further purification.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.9 MHz, 298 K): $\delta = -10.5$ (s),

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K): $\delta = 20.4$ (d, $^3J_{\text{Si-P}} = 13$ Hz).ⁱ

Finely cut lithium (0.05 g, 7.10 mmol) was added to a solution of PhMe_2SiCl (588 μL , 3.53 mmol) in THF (10 mL). The deep brown reaction mixture was stirred for 12 h, filtered through glass wool and then added to a solution of monophosphine chlorosilane **1** (0.817 g, 2.30 mmol) in THF (20 mL). The solution was stirred for 1 h. The solvent was then evaporated under vacuum and the resulting powder was dissolved in 60 mL of toluene. After chromatography purification in dichloromethane/pentane (5/95) the compound was isolated as colourless oil in 45% yield.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.9 MHz, 298 K): $\delta = -9.6$ (s),

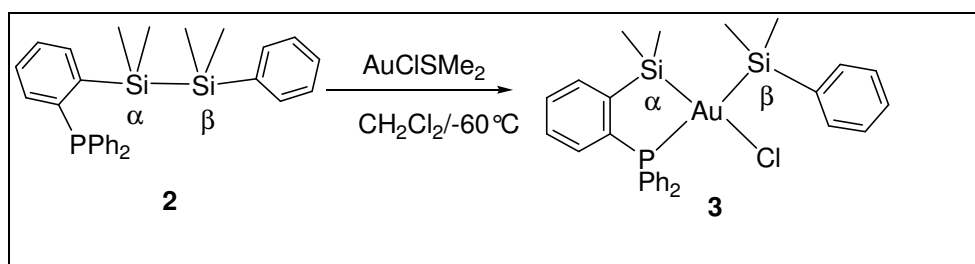
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 79.5 MHz, 298 K): $\delta = -22.2$ (d, $^3J_{\text{Si-P}} = 15.0$ Hz ; Si_α), -20.2 (d, $^4J_{\text{Si-P}} = 4.2$ Hz ; Si_β),

ⁱ D. Quintard, M. Keller, B. Breit, *Synthesis* **2004**, 905-908.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K): δ = 7.56 (m, 1H ; H_3 or H_6), 7.39 (m, 2H ; H_{arom}), 7.31 (m, 1H ; H_4 or H_5), 7.25 (m, 10H ; H_{arom}), 7.05 (m, 5H ; H_{arom}), 0.45 (d, 6H, $^6J_{\text{H-P}} = 1.0$ Hz ; $\text{Si}_\beta\text{CH}_3$), 0.24 (d, 6H, $^5J_{\text{H-P}} = 1.3$ Hz ; $\text{Si}_\alpha\text{CH}_3$),

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K): δ = 147.5 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 49.7$ Hz ; C_1), 154.7 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 8.8$ Hz ; C_2), 140.3 (s ; C_i), 138.2 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 11.6$ Hz ; C_i), 135.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 16.5$ Hz ; C_3 or C_6), 134.8 (s ; C_{arom}), 134.0 (s ; C_{arom}), 133.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 18.0$ Hz ; C_{arom}), 128.8 (s ; C_{arom}), 128.4 (s ; C_{arom}), 128.3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 6.3$ Hz ; C_{arom}), 128.1 (s ; C_{arom}), 128.1 (s ; C_{arom}), 127.6 (s ; C_{arom}), -0.22 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 9.7$ Hz ; $\text{Si}_\alpha\text{CH}_3$), -2.3 (d, $^5J_{\text{C-P}} = 6.6$ Hz ; $\text{Si}_\beta\text{CH}_3$).

Synthesis of Monophosphine bis(silyl)gold(III) complex **3**



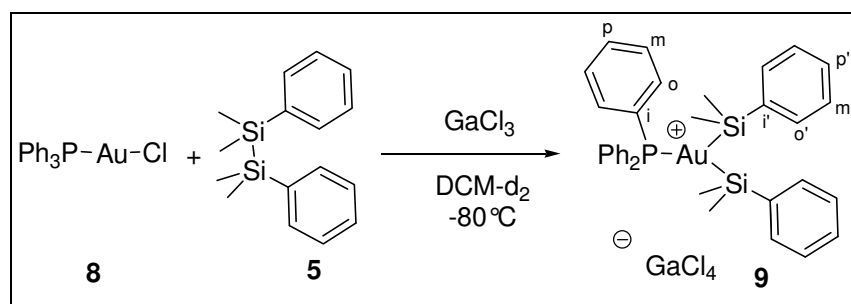
A solution of **2** (25 mg, 0.055 mmol) in chloroform-*d* (0.4 mL) was added in NMR tube to a suspension of $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ (9.7 mg, 0.055 mmol) in dichloromethane (0.2 mL) at -78°C . NMR analyses were carried out directly at -40°C .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.9 MHz, 233 K): δ = 69.5 (s),

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 79.5 MHz, 233 K): δ = 23.8 (d, $^2J_{\text{Si-P}}$ = 6.6 Hz ; Si_α), 15.0 (d, $^2J_{\text{Si-P}}$ = 149.2 Hz ; Si_β),

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, 233 K): δ = 7.72 (m, 2H ; H_{arom}), 7.62 (m, 1H ; H_{arom}), 7.55 (m, 4H ; H_{arom}), 7.47 (m, 8H ; H_{arom}), 7.36 (m, 2H ; H_{arom}), 7.29 (m, 1H ; H_{arom}), 7.01 (m, 1H ; H_{arom}), 0.82 (d, 6H, $^6J_{\text{H-P}}$ = 3.6 Hz ; $\text{Si}_\beta\text{CH}_3$), 0.40 (s ; 6H ; $\text{Si}_\alpha\text{CH}_3$),

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz, 233 K): δ = 154.7 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ = 69.0 Hz ; C_1), 142.3 (d, $^3J_{\text{C-P}}$ = 12.4 Hz ; C_1), 134.5 (s ; C_{arom}), 133.7 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 13.5 Hz ; C_{arom}), 133.5 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 11.6 Hz ; C_{arom}), 133.1 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 7.5 Hz ; C_{arom}), 131.4 (s ; C_{arom}), 131.0 (s ; C_{arom}), 130.4 (s ; C_{arom}), 130.1 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 39.3 Hz ; C_{arom}), 130.0 (s ; C_{arom}), 128.8 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 10.2 Hz ; C_{arom}), 128.4 (s ; C_{arom}), 127.3 (s ; C_{arom}), 2.8 (d, $^3J_{\text{C-P}}$ = 7.3 Hz ; $\text{Si}_\beta\text{CH}_3$), 2.6 (s ; $\text{Si}_\alpha\text{CH}_3$).

Synthesis bis(silyl)gold(III) complex **9**

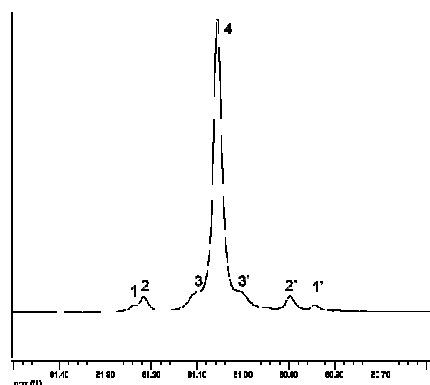
A solution of GaCl_3 (10.7 mg ; 0.06 mmol) was added to a solution of PPh_3AuCl (30 mg ; 0.06 mmol) in d_2 -dichloromethane at -90°C in a NMR tube. The solution became light yellow. To this mixture a solution of tetramethyldiphenyldisilane in d_2 -dichloromethane (16.5 mg ; 0.06 mmol) was added at -90°C . NMR analysis was recorded directly at -80°C . Complex **9** was obtained in 25% yield, according to ^1H NMR, in addition the formation of PhMe_2SiCl in 50% yield and the presence of 25% starting material $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2$ are observed.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.9 MHz, 193 K): $\delta = 60.9$ (s),

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 79.5 MHz, 193 K): $\delta = 40.7$ (d, $^2J_{\text{Si-P}} = 38.7$ Hz)

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, 193 K): $\delta = 7.68\text{--}7.26$ (m, 19H ; H_{arom}), 6.47 (dd, 6H ; $^3J_{\text{H-P}} = 12.9$ Hz ; $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz ; H_o), 1.02 (d, 6H ; $^6J_{\text{H-P}} = 1.1$ Hz ; SiCH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz, 193 K): $\delta = 134.9$ (s ; C_{arom}), 133.7 (AA'X, $N = 7.1$ Hz ; C_o), 133.5 (s ; C_{arom}), 132.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 14.1$ Hz ; C_{arom}), 129.5 (AA'X, $N = 5.6$ Hz ; C_{arom}), 128.8 (s ; C_{arom}), 126.5 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 47.4$ Hz ; C_i), 126.3 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 59.9$ Hz ; $\text{C}_{i'}$), 1.4 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 4.1$ Hz ; SiCH_3).



^{31}P spectrum of complex **9**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ spectra was recorded in CD_2Cl_2 at 193 K for complex **9** with a phase sensitive pulse sequence from the Bruker pulse library ^{31}P zgig30. The spectrum was recorded with 4890

scans and a relaxation delay of 10s. The area of each signal was calculated by a deconvolution method using Bruker “2D WINNMR” software.

1 and 1' correspond to P- C_{ipso} satellites resulting from the coupling of C_{ipso} of phenyl group.

2 and 2' correspond to P-Si coupling

3 and 3' correspond to P- $C_{ortho,meta}$ satellites resulting from the coupling of C_{ortho} and C_{meta} of phenyl group

4 correspond to all NMR inactive silicon and carbon isotopes.

Area of 1 and 1' = $A_1 = 7.13$

Area of 2 and 2' = $A_2 = 20.44$

Area of 3, 3' and 4 = $A_P = 219.69$

Carbon natural abundance ratio: $NA_C = 1.11\%$

Silicon natural abundance ratio: $NA_{Si} = 4.7\%$

First calculation was made by comparison between the area of P-Si and P- C_{ipso}

There is 3 phenyl groups, thus NA_C was multiplied by 3

Hypothesis : 1 silicon: $r = \frac{NA_{Si}}{3 \times NA_C} = 1.42$

2 silicons : $r = \frac{2 \times NA_{Si}}{3 \times NA_C} = 2.84$

Experimental calculation : $r = \frac{A_2}{A_1} = 2.86$.

This result demonstrates that the complex has one phosphorus atom for two silicon atoms

Second calculation was made by comparison between P-Si and principal signal

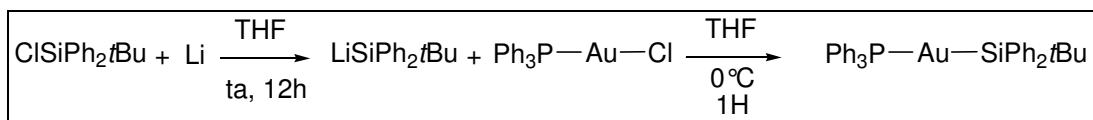
Hypothesis : 1silicon $r = \frac{100-(NA_{Si}+3 \times NA_C)}{NA_{Si}} = 19.5$

2 silicons : $r = \frac{100-(2 \times NA_{Si}+3 \times NA_C)}{2 \times NA_{Si}} = 9.3$

Experimental calculation $r = \frac{A_P}{A_2} = 10.7$

This result also demonstrates that the complex has one phosphorus atom for two silicon atoms

Synthesis of Monophosphine monosilylgold(I) complex 11



Finely cut lithium (70 mg, 10 mmol) was added to a solution of $\text{Ph}_2\text{tBuSiCl}$ (520 μL , 2 mmol) in THF (10 mL). The deep brown reaction mixture was stirred for 12 h, filtered through glass wool and then added to a suspension of Ph_3PAuCl (1 g, 2 mmol) in THF (20 mL) at 0°C . The solution was allowed to warm up at room temperature and stirred for 1 h. The solvent was then evaporated under vacuum and the resulting powder was extracted with toluene (3 x 20 mL). The precipitate was crystallized in toluene/ether solution to give a light pink powder (338 mg; 25%)

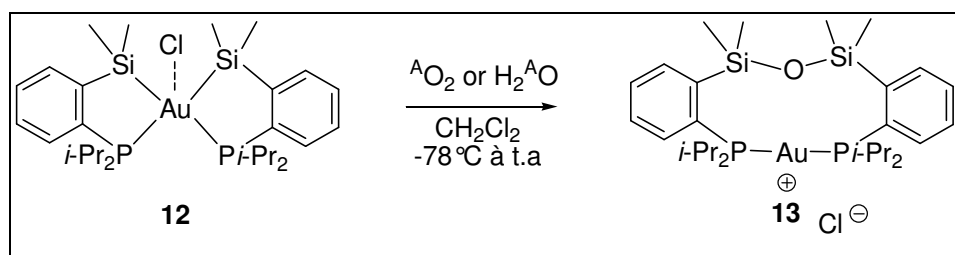
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.9 MHz, 193 K): $\delta = 56.5$ (s).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 79.46 MHz, 193 K): $\delta = 35.4$ (d, $^2J_{\text{Si-P}} = 164.8$ Hz).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 233 K): $\delta = 8.20$ (m, 2H ; H_{arom}), 7.41 (m, 1H ; H_{arom}), 7.38 (m, 4H ; H_{arom}), 7.31 (m, 8H ; H_{arom}), 7.28 (m, 2H ; H_{arom}), 7.24 (m, 1H ; H_{arom}), 7.21 (m, 1H ; H_{arom}), 6.95 (m, 6H ; H_{arom}), 1.53 (s ; 9H ; $\text{C}(\text{CH}_3)$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75.4 MHz, 233 K): $\delta = 144.9$ (s ; C_{iSi}), 137.9 (s ; C_{arom}), 134.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 14.2$ Hz ; C_{arom}), 132.1 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 39.7$ Hz ; C_{iP}), 130.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.4$ Hz ; C_{arom}), 129.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.8$ Hz ; C_{arom}), 127.7 (s ; C_{arom}), 127.5 (s ; C_{arom}), 30.6 (s ; $\text{C}(\text{CH}_3)$), 22.6 (s ; $\text{C}(\text{CH}_3)$).

General procedure for reaction of **12 with $^A\text{O}_2$ ($A = 16, 18$) or H_2^AO ($A = 16, 18$)**



A solution of complex **12** in *d*-chloroform was made in the glove-box in a Young NMR tube. The tube was submitted to a pressure of $^A\text{O}_2$ ($A = 16, 18$). The mixture was analyzed by NMR and masse spectroscopy. The reaction was monitored by ^{31}P NMR spectroscopy. Ratio of $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ was calculated by HRMS(ESI) spectroscopy analysis

A solution of complex **12** or **14** in *d*-chloroform was made in the glove box in a NMR tube. Water was added to this solution and the mixture was analyzed by NMR and masse spectroscopy. NMR The reaction was monitored by ^{31}P NMR spectroscopy. Ratio of $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ was calculated by HRMS(ESI) spectroscopy analysis

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 202.4 MHz, 298 K): $\delta = 60$ (s)

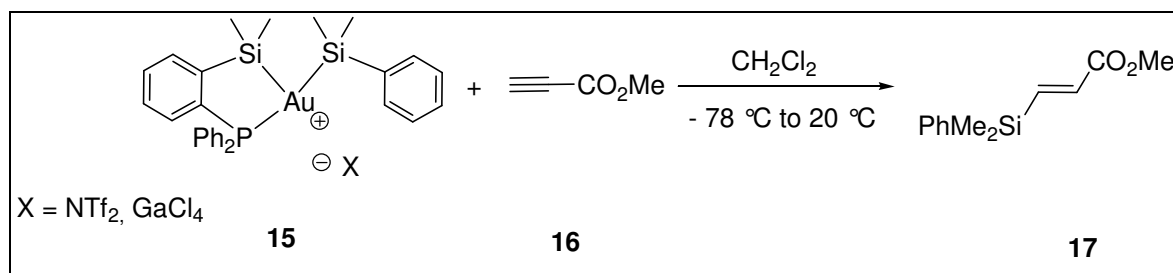
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 59.6 MHz, 298 K) : $\delta = 2.7$ (AA'X, $N = 3.6$ Hz)

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K): $\delta = 7.80$ (m, 4H; H_3 and H_6), 7.71 (m, 2H; H_4 or 5), 7.62 (m, 2H; H_4 or 5), 2.96 (m; 4H ; CHCH_3), 1.50 (dd, $^2J_{\text{H-P}} = 17.8$ Hz ; $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz ; 12H; CHCH_3), 1.26 (dd, $^3J_{\text{H-P}} = 18.2$ Hz ; $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz ; 12H; CHCH_3), 0.56(s ; 12H; SiCH_3),.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75.4 MHz, 298 K): $\delta = 144.1$ (AA'X, $N = 11.3$ Hz ; C_1), 136.5 (AA'X, $N = 7.2$ Hz ; C_{arom}), 133.7 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 49.7$ Hz ; C_2), 133.6 (AA'X, $N = 3.4$ Hz ; C_{arom}), 131.3 (s; C_{arom}), 131.1 (AA'X; $N = 4.1$ Hz ; C_{arom}), 28.2 (AA'X, $N = 15.1$ Hz ; CHCH_3), 20.9 (AA'X, $N = 1.3$ Hz ; CHCH_3), 20.0 (AA'X, $N = 2.1$ Hz ; CHCH_3), 4.4 (s ; SiCH_3).

HRMS (ESI+) calcd for for $[\text{M}+\text{H}]^+ = \text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{FSi}$: 715.2385, found: 715.2399.

Reaction of complexe 20 with methyl propiolate



Complex **15** was prepared *in-situ* by adding a chloride abstractor (GaCl_3 , AgNTf_2) to a solution of complex **3** in dichloromethane. In the case of AgNTf_2 , the compound was extracted from AgCl salt with dichloromethane at -80°C . To this solution, methyl propiolate was added and the mixture was allowed to warm up at room temperature. The resulting solution was analyzed by NMR spectroscopy and GC/masse analysis. (E)-methyl-3-(dimethyl(phenyl)silyl)acrylate (**17**) was obtained in 10% yield.

Compound **17** was purified by chromatography on preparative layer plates (dichloromethane/pentane: 60/40). Analytical data are in accordance with reported characterisation dataⁱⁱ

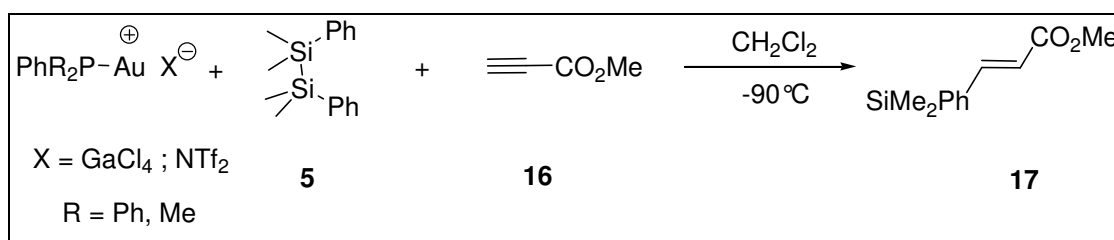
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 79.46 MHz, 298 K): $\delta = -10.0$

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K): $\delta = 7.43$ (m, 2H ; H_o), 7.30 (m, 3H ; H_m and H_p), 7.30 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 18.9$ Hz ; $=\text{CH}$), 6.20 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 18.9$ Hz ; $=\text{CH}$), 3.67 (s, 3H ; OCH_3), 0.35 (s, 6H ; SiCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75.4 MHz, 298 K): $\delta = 166.2$ (s ; C=O), 147.1 (s ; C=C), 136.4 (s ; C_i), 135.1 (s ; C=C), 134.0 (s ; PhC_o), 129.9 (s ; PhC_p), 128.1 (s ; PhC_m), 52.4 (s ; OCH_3), -1.7 (s ; SiCH_3).

ⁱⁱ D Alvisi, E. Blart, B. F. Bonini, G. Mazzanti, A. Ricci, P. Zani *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 7139.

General procedure for the reaction of cationic gold(I) complex, disilane and methyl propiolate



$\text{PhR}_2\text{PAuNTf}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) were prepared by following a reported strategy.ⁱⁱⁱ In the glove-box, a solution of PhR_2PAuCl (0.30 mmol) was added to a suspension of AgNTf_2 (116 mg ; 0.30 mmol) in dichloromethane (5 mL). The mixture was stirred 1 hour, and then was extracted from salts with dichloromethane (2 x 5mL) and solvent was removed under vacuum to offer the product as a white solid (90%).

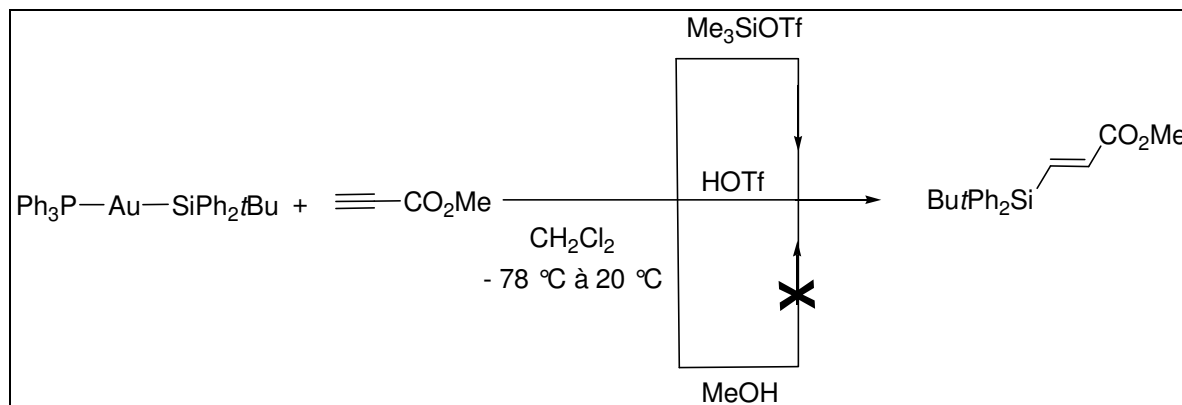
$\text{R} = \text{Ph}$: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 202.4 MHz, 298 K): $\delta = 31.2$ (s)

$\text{R} = \text{Me}$: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 202.4 MHz, 298 K): $\delta = 3.5$ (s)

$\text{PhR}_2\text{AuGaCl}_4$ was prepared in-situ by adding a solution of GaCl_3 to a solution of PhR_2AuCl . A solution of disilane was added to a solution of $\text{PhR}_2\text{Au}^+\text{X}^-$ in dichloromethane at -90°C . The mixture was stirred 1 minute and methyl propiolate was added. The mixture was allowed to warm up to room temperature. The yield of the reaction was calculated by ^1H NMR ratio between vinyl proton and mesilylene methyl groups added as adding internal standard.

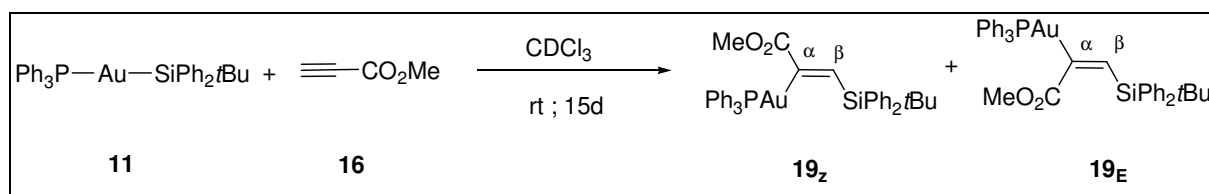
ⁱⁱⁱ N. Mézailles, L. Ricard, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2005**, 7, 4133-4136.

Procedure for reaction to obtain product 18



A solution of Me_3SiOTf , HOTf or MeOH (0.04 mmol) was added to a solution of $\text{Ph}_3\text{PAuSiPh}_2t\text{Bu}$ (30 mg, 0.04 mmol) in *d*-chloroform at -80°C in a NMR tube. The mixture was allowed to warm up at room temperature after 30 min. The yield of the reaction was calculated by ^1H NMR ratio between vinyl proton and methyl propiolate methyl groups. (E)-methyl-3-(*tert*-butyldiphenylsilyl)acrylate (**18**) was obtained in 10% yield NMR and mass analysis are in accordance with reported characterisation data.^{iv}

Reaction of mono(silyl)gold(I) complex 11 and methyl propiolate



In a NMR tube, methyl propiolate (7.7 μL ; 0.086 mmol) was added to a solution of $\text{PPh}_3\text{AuSi}t\text{BuPh}_2$ (60mg ; 0.086 mmol) in *d*-chloroform. The mixture was monitored by ^{31}P and ^1H NMR. According to ^1H NMR the conversion reached 66% yield in 12 days a mixture of isomers methyl-3-(*tert*-butyldiphenylsilyl)(triphenylphosphinegold)acrylate complex (**19**), (E)-methyl-3-(*tert*-butyldiphenylsilyl)acrylate (**25**) and unidentified products. The selectivity is 7% for **18**, 71% for **19_Z** and 17% for **19_E**.

19_Z:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 202.4 MHz, 298 K): $\delta = 41.5$ (s)

^{iv} A. Barbero, P. Cuadrado, I. Fleming, A. M. González, F. J. Pulido, A. Sánchez, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1995**, 1525-1532.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 59.6 MHz, 298 K): $\delta = -12.5$ (d, $^4J_{\text{Si-P}} = 3.9\text{Hz}$)

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K): $\delta = 7.93$ (d, $^4J_{\text{H-P}} = 17.8\text{ Hz}$; H_β), 3.85 (s ; OCH_3), 1.05 (s ; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). NMR signals of the aromatic protons were not determined due to multiple overlapping

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 125.7 MHz, 298 K): $\delta = 190.4$ (d, $^2J_{\text{C-P}} = 114.8\text{ Hz}$; C_α), 176.4 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 5.7\text{ Hz}$; C=O), 145.1 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 2.8\text{ Hz}$; C_β), 51.8 (s ; OCH_3), 27.8 (s ; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.1 (s ; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

19E:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 202.4 MHz, 298 K): $\delta = 41.1$ (s)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 59.6 MHz, 298 K): $\delta = -12.3$ (d, $^4J_{\text{Si-P}} = 10.6\text{Hz}$)

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K): $\delta = 6.79$ (d, $^4J_{\text{H-P}} = 12.7\text{ Hz}$; H_β), 3.77 (s ; OCH_3), 1.10 (s ; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 125.7 MHz, 298 K): $\delta = 188.6$ (d, $^2J_{\text{C-P}} = 110.8\text{ Hz}$; C_α), 175.7 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 5.7\text{ Hz}$; C=O), 139.3 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 4.3\text{ Hz}$; C_β), 52.2 (s ; OCH_3), 28.0 (s ; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.4 (s ; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

NMR signals of the aromatic carbons and protons were not determined due to multiple overlapping

Computational details

Calculations were carried out with the Gaussian 03 program^v on the model gold complexes at the DFT level of theory using the hybrid functional B3PW91.^{vi} B3PW91 is Becke's three parameter functional, with the non-local correlation provided by the Perdew 91 expression. Au was treated with the Stuttgart-Dresden set-RECP (relativistic effective core potential) in combination with its adapted basis set.^{vii} The latter has been augmented by a set of f polarization function.^{viii} All the other atoms (C, H, Si, P, Cl) have been described with a 6-31G(d,p) double- ζ basis set.^{ix} Geometry optimizations were carried out without any symmetry restrictions, the nature of the *extrema* (minimum or Transition State) was verified with analytical frequency calculations. All total energies and Gibbs free energies have been zero-point energy (ZPE) and temperature corrected using unscaled density functional frequencies. For the calculated energy profiles (model compounds), the connection between the transition states and the corresponding minima were confirmed by IRC calculations.

The ^{29}Si and ^{31}P NMR chemical shifts were evaluated by employing the direct implementation of the Gauge Including Atomic Orbitals (GIAO) method^x at the B3PW91 density functional level of theory using as references respectively the SiMe_4 ($\delta^{29}\text{Si}=0$ ppm) and PMe_3 ($\delta^{31}\text{P}=-63.5$ ppm) shielding constants calculated at the same level of theory. The spin-spin coupling constants $J(^{31}\text{P}-^{29}\text{Si})$ for the complexes under study were also calculated within the GIAO approach using the Gaussian 03 program.^{iv} Taking into account high sensitivity of magnetic values to the basis set and to the density functional, more extended basis sets at the silicon and phosphorus were used for the NMR calculations. These

^v M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratman, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 03; D.02 ed. Pittsburgh PA, **2003**.

^{vi} a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. b) K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions* (Eds.: J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das), Plenum Press, New York, **1998**.

^{vii} a) B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563-2569. b) M. Dolg, *Modern Methods and Algorithm of Quantum Chemistry, Vol. 1* (Ed.: J. Grotendorst), John von Neuman Institute for Computing, Jülich (Germany), **2000**, pp. 479-508. c) D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141. d) M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866-872.

^{viii} A. W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111-114.

^{ix} P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.

^x a) R. Ditchfield, *J. Chem. Phys.*, **1976**, *65*, 3123-3129. b) F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, *8*, 3974-3976. c) R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789-807. d) K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251-8260.

correspond to the completely decontracted “IGLOO-II” basis set of Kutzelnigg and co-workers.^{xi} On other atoms, the original basis used for optimization was retained. As hybrid functionals were shown to perform more reliably for spin-spin coupling constants,^{xii} the NMR parameters were calculated using the B3PW91 functional.^v

^{xi} W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *in*: P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig, (Eds.) *NMR Basic Principles and Progress*. vol. 23 (Springer, Berlin 1990) 165.

^{xii} T. Helgaker, M. Watson, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9402-9409.

Conclusion générale

Les objectifs de ce travail de thèse étaient de mener une étude fondamentale sur les modes de coordination de ligands silane avec les métaux du groupe 11, *via* une approche conjointe expérience/théorie. Tirant profit de l'expérience précédemment acquise dans l'équipe, nous nous sommes appuyés sur le design de ligands incorporant des anses phosphorées pour isoler et caractériser des complexes présentant des interactions originales.

Au sein de l'équipe, il avait été montré que les éléments du groupe 13 (E_{13}) étaient de bons ligands σ -accepteur. Nous avons étendu cette propriété aux motifs saturés à base d'éléments du groupe 14, qui ont la capacité d'étendre leur valence de part la présence d'orbitale σ^* basses en énergie. Cette étude nous a permis de mettre en évidence une interaction $Au \rightarrow Sn$, dont la force est comparable à celle obtenue pour les E_{13} . Puis, pour repousser les limites de l'interaction, nous avons étudié une série de composés mettant en jeu le silicium comme ligand σ -accepteur. Au sein de la famille des complexes de silicium, nous avons vu qu'un seul atome de fluor était nécessaire pour avoir l'interaction, mais que sa position en *trans* de l'or était primordiale.

Nous avons ensuite tiré profit de l'utilisation de ligands bifonctionnels pour supporter une liaison σ Si-Si. La coordination de ces ligands sur les métaux du groupe 11 a conduit à des comportements différents pour chacun d'eux. Ainsi, le premier complexe σ du cuivre a été isolé et entièrement caractérisé. Avec l'argent, aucune interaction entre le centre métallique et la liaison σ Si-Si n'a été détectée. Ce complexe a servi de modèle pour l'étude du complexe σ du cuivre. Il démontre également que l'interaction $\sigma(\text{Si-Si}) \rightarrow \text{Cu}$ n'est pas imposée géométriquement par le ligand, mais repose sur les propriétés intrinsèques du cuivre.

L'activation de la liaison Si-Si est allée plus loin dans le cas de l'or : un complexe d'or(III) bissilyle, obtenu par un processus d'addition oxydante de la liaison Si-Si, a été isolé et entièrement caractérisé. Nous avons aussi montré que le processus était thermodynamiquement favorable et que cette étape élémentaire était spontanée à basse température. Cela démontre que contrairement à ce qui est généralement proposé, l'or n'est pas si réticent au processus d'addition oxydante.

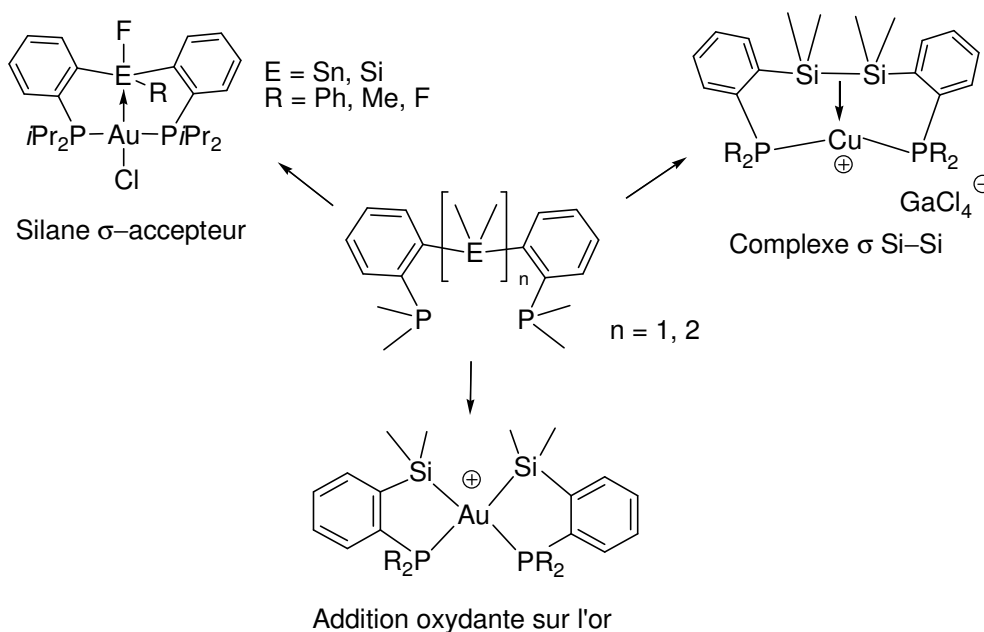


Figure 30 : Complexes majeurs obtenus dans ce travail de thèse

Ce comportement inattendu de l'or vis-à-vis de l'addition oxydante nous a mené dans un second temps à étudier ce processus plus en détail. L'addition oxydante de la liaison Si-Si a été observée quand elle n'est supportée que par un seul bras phosphoré et même en version intermoléculaire. Pour cette dernière, un complexe cationique d'or(III) bissilyle non supporté a pu être caractérisé par RMN basse température. Une fois de plus, le comportement original de l'or vis-à-vis du ligand diphosphine-disilane n'a pas été imposé par le ligand mais met en jeu des propriétés intrinsèques du métal.

La réactivité des complexes d'or(III) bissilyle a ensuite été étudiée, pour essayer de mettre en évidence un cycle redox conduit par l'or. Nous avons ainsi observé que le complexe diphosphine d'or(III) bissilyle réagissait avec le dioxygène et l'eau, pour incorporer un atome d'oxygène dans la liaison Si-Si du ligand de départ, et reformer un complexe d'or(I). Le complexe d'or(III) bissilyle supporté par le ligand monophosphine évolue en produits issus d'une réaction formelle de métathèse σ . Enfin, nous avons montré que l'addition d'un alcyne pauvre sur des complexes d'or(III) bissilyle cationiques non stabilisés entraîne la formation d'un produit d'hydrosilylation.

Finalement, nous avons aussi mis en évidence un autre comportement original de l'or. Un complexe vinylique d'or(I) a été obtenu par insertion migratoire d'un alcyne dans une liaison

Au–Si. C'est le premier exemple d'un tel processus, jusqu'alors considéré comme très difficile avec l'or. Cet exemple ouvre de nouvelles perspectives pour la catalyse à l'or.

A la suite de ce travail de thèse, notre équipe a développé l'étude du comportement des liaisons σ E–E (E = C, Si, Sn) vis-à-vis des métaux du groupe 11. Un complexe de cuivre(III) bis(stannyle) a été caractérisé par addition oxydante de la liaison Sn–Sn sur un cuivre (I). Ainsi, l'addition oxydante avec le cuivre a été montrée. De plus, des premiers résultats significatifs de bisstannylation d'alcyne ont été obtenus en catalyse à l'or. La réactivité de l'or par le biais d'un cycle redox à deux électrons semble donc réellement envisageable.

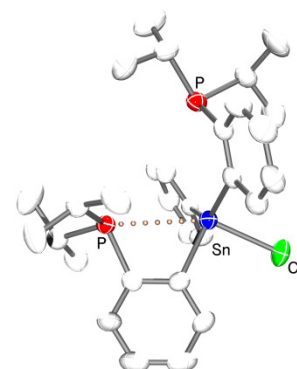
Désormais, cette étude se dirige vers des substrats dont l'énergie de liaison E–E est plus élevée, tels que Si–C et C–C, ceci afin d'étudier plus largement le processus d'addition oxydante sur l'or. Un autre objectif sera de généraliser la coordination de liaisons σ sur le cuivre.

A plus long terme, l'idée serait d'utiliser l'or sans oxydant externe pour des réactions de fonctionnalisation impliquant un cycle redox à deux électrons, telles les réactions de couplage croisé. Ces réactions sont typiquement observées pour les métaux du groupe 10, et même si quelques exemples existent avec les métaux du groupe 11, les mécanismes proposés restent encore ambigus.

Annexes

Chapitre I : 1 : DPSnPhCl

Identification code	pauline11
Empirical formula	$C_{30}H_{41}ClP_2Sn$
Formula weight	617.71
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	$a = 10.2027(3)$ Å $b = 19.5435(6)$ Å $c = 18.4710(5)$ Å
Volume	$3070.1(6)$ Å ³
Z	4
Calculated density	1.336 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.040 mm ⁻¹
F(000)	1272
Crystal size	0.22 x 0.14 x 0.04 mm
Theta range for data collection	1.68 to 28.90 °
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -26 ≤ k ≤ 26, -25 ≤ l ≤ 24
Reflections collected / unique	29889 / 7009 [R(int) = 0.0771]
Completeness to theta = 26.30	83.4 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7009 / 0 / 315
Goodness-of-fit on F ²	0.798
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0757
R indices (all data)	R1 = 0.0781, wR2 = 0.0828
Largest diff. peak and hole	0.423 and -0.334 e. Å ⁻³



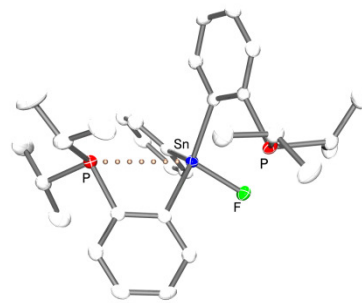
$$\alpha = 90^\circ.$$

$$\beta = 123.531(16)^\circ.$$

$$\gamma = 90^\circ.$$

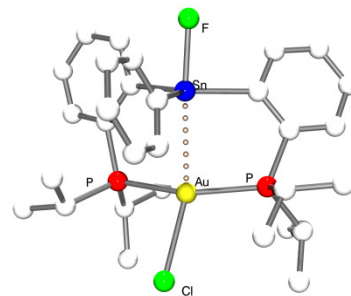
Chapitre I : 2 : DPSnPbF

Identification code	aa14pw1n	
Empirical formula	C ₃₀ H ₄₁ FP ₂ Sn	
Formula weight	601.26	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	orthorhombic, Pca21	
Unit cell dimensions	a = 20.4261(7) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 8.6081(3) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 16.6735(5) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2931.70(17) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.362 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.003 mm ⁻¹	
F(000)	1240	
Crystal size	0.30 x 0.29 x 0.23 mm	
Theta range for data collection	1.99 to 26.43 °.	
Limiting indices	0 ≤ h ≤ 25, 0 ≤ k ≤ 10, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected / unique	47697 / 3123 [R(int) = 0.0440]	
Completeness to theta = 26.43	99.7 %	
Max. and min. transmission	1.0 and 0.8763	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3123 / 1 / 315	
Goodness-of-fit on F ²	0.892	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0163, wR2 = 0.0371	
R indices (all data)	R1 = 0.0179, wR2 = 0.0380	
Absolute structure parameter	10(10)	
Largest diff. peak and hole	0.382 and -0.334 e. Å ⁻³	



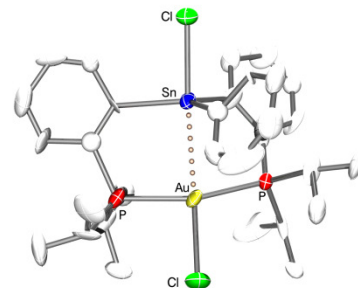
Chapitre I : 3 : DPSnPhF(AuCl)

Identification code	aa15pw1n	
Empirical formula	$C_{30}H_{41}AuClFP_2Sn$	
Formula weight	833.70	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	orthorhombic, Pna21	
Unit cell dimensions	$a = 25.2840(10) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 10.1053(4) \text{ Å}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 12.1939(5) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$3115.6(2) \text{ Å}^3$	
Z, Calculated density	4, 1.777 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.717 mm^{-1}	
F(000)	1624	
Crystal size	0.28 x 0.18 x 0.16 mm	
Theta range for data collection	2.17 to 29.13 °.	
Limiting indices	$0 \leq h \leq 34, 0 \leq k \leq 13, -16 \leq l \leq 16$	
Reflections collected / unique	45407 / 4378 [R(int) = 0.0673]	
Completeness to theta = 29.13	99.9 %	
Max. and min. transmission	1.0 and 0.7074	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4378 / 1 / 333	
Goodness-of-fit on F ²	0.882	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0408	
R indices (all data)	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0435	
Absolute structure parameter	0(10)	
Largest diff. peak and hole	0.717 and -1.234 e. Å ⁻³	

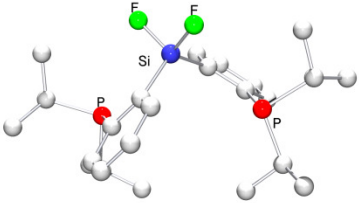


Chapitre I : 4 : DPSnPhCl(AuCl)

Identification code	aa14bx1n	
Empirical formula	$C_{30}H_{41}AuCl_2P_2Sn$	
Formula weight	850.12	
Temperature	110(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 9.5327(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 30.087(3)$ Å	$\beta = 99.770(1)^\circ$
	$c = 11.0630(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3127.0(5)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.806 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.776 mm ⁻¹	
F(000)	1656	
Crystal size	0.25 x 0.21 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	1.99 to 27.17°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 38, 0 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	38308	
Independent reflections	6934 [R(int) = 0.0442]	
Completeness to theta = 27.17°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.5146 and 0.3656	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6934 / 0 / 333	
Goodness-of-fit on F ²	1.058	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0225, wR2 = 0.0421	
R indices (all data)	R1 = 0.0297, wR2 = 0.0441	
Largest diff. peak and hole	0.741 and -0.613 e.Å ⁻³	

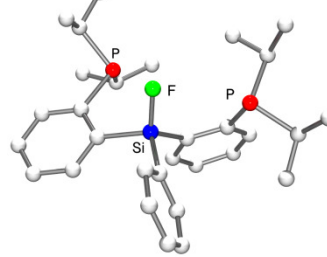


Chapitre I : 5 : DPSiF₂

Identification code	pauline2m	
Empirical formula	C ₂₄ H ₃₆ F ₂ P ₂ Si	
Formula weight	452.56	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2	
Unit cell dimensions	$a = 11.8945(7) \text{ Å}$ $b = 12.2407(5) \text{ Å}$ $c = 9.2210(5) \text{ Å}$	
	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 109.374(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volume	1266.53(11) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.187 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.242 mm ⁻¹	
F(000)	484	
Crystal size	0.4 x 0.2 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	5.32 to 26.37°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 15, -11 ≤ l ≤ 10	
Reflections collected	3772	
Independent reflections	2329 [R(int) = 0.0389]	
Completeness to theta = 26.37°	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.000 and 0.903	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2329 / 1 / 136	
Goodness-of-fit on F ²	1.037	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0461, wR2 = 0.0929	
R indices (all data)	R1 = 0.0705, wR2 = 0.1050	
Absolute structure parameter	-0.02(16)	
Largest diff. peak and hole	0.225 and -0.189 e.Å ⁻³	

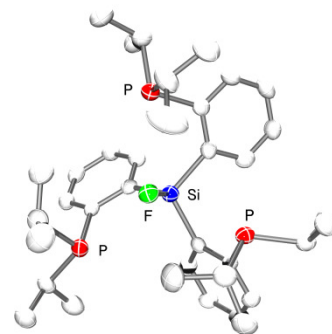
Chapitre I : 6 : DPSiPhF

Identification code	pauline8m	
Empirical formula	C ₃₀ H ₄₁ FP ₂ Si	
Formula weight	510.66	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 13.1196(2) Å	α = 90°.
	b = 14.4402(2) Å	β = 112.6930(10)°.
	c = 16.8169(3) Å	γ = 90°.
Volume	2939.31(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.154 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.211 mm ⁻¹	
F(000)	1096	
Crystal size	0.60 x 0.50 x 0.40 mm ³	
Theta range for data collection	5.20 to 30.51°.	
Index ranges	-18<=h<=18, -20<=k<=19, -23<=l<=21	
Reflections collected	50875	
Independent reflections	8691 [R(int) = 0.0273]	
Completeness to theta = 30.51°	96.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9203 and 0.8837	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8691 / 0 / 315	
Goodness-of-fit on F ²	1.032	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0365, wR2 = 0.0954	
R indices (all data)	R1 = 0.0488, wR2 = 0.1057	
Largest diff. peak and hole	0.405 and -0.215 e.Å ⁻³	



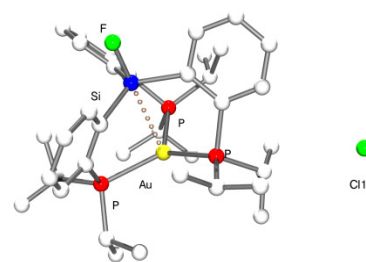
Chapitre I : TPSiF

Identification code	pauline6	
Empirical formula	$C_{36}H_{54}FP_3Si$	
Formula weight	626.83	
Temperature	193 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	triclinic, P -1	
Unit cell dimensions	$a = 11.6777(3)$ Å	$\alpha = 68.907(2)^\circ$
	$b = 16.5067(5)$ Å	$\beta = 86.595(2)^\circ$
	$c = 20.5065(6)$ Å	$\gamma = 84.295(2)^\circ$
Volume	$3668.54(18)$ Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.135 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.222 mm ⁻¹	
F(000)		
Crystal size	0.18 x 0.16 x 0.12 mm	
Theta range for data collection	5.10 to 23.26 °	
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected / unique	53798 / 10426 [R(int) = 0.1228]	
Completeness to theta = 23.26	.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10426 / 0 / 763	
Goodness-of-fit on F ²	0.983	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0495, wR2 = 0.0945	
R indices (all data)	R1 = 0.1354, wR2 = 0.1265	
Largest diff. peak and hole	0.522 and -0.357 e. Å ⁻³	

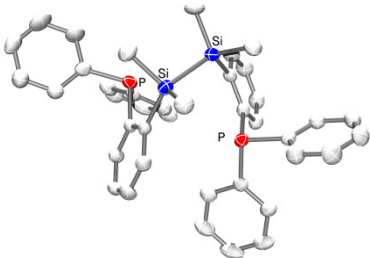


Chapitre I : TPSiF(AuCl)

Identification code	pauline4	
Empirical formula	$C_{36}H_{54}AuFP_3Si, Cl$	
Formula weight	859.21	
Temperature	193 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	trigonal, R-3	
Unit cell dimensions	$a = 11.8818(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 11.8818(4)$ Å	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 49.134(3)$ Å	$\gamma = 120^\circ$.
Volume	$6007.3(5)$ Å ³	
Z, Calculated density	6, 1.425 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.917 mm ⁻¹	
F(000)	2604	
Crystal size	0.2 x 0.1 x 0.06 mm	
Theta range for data collection	5.95 to 25.35 °.	
Limiting indices	-14<= <i>h</i> <=13, -14<= <i>k</i> <=14, -43<= <i>l</i> <=59	
Reflections collected / unique	11104 / 2414 [R(int) = 0.0575]	
Completeness to theta = 25.35	98.3 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2414 / 0 / 134	
Goodness-of-fit on F ²	1.076	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0806	
R indices (all data)	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0820	
Largest diff. peak and hole	1.748 and -2.127 e. Å ⁻³	

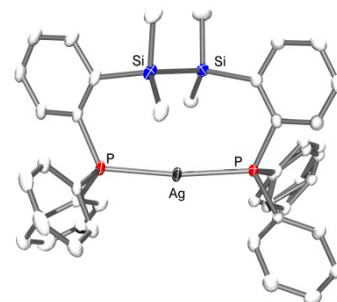


Chapitre II : Ligand 1

Identification code	pauline24	
Empirical formula	$C_{40}H_{40}P_2Si_2$	
Formula weight	675.90	
Temperature	193(2) K	
Crystal system, space group	triclinic, P -1	
Unit cell dimensions	$a = 9.0021(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 95.568(4)^\circ$
	$b = 11.5914(15) \text{ \AA}$	$\beta = 90.190(4)^\circ$
	$c = 19.505(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 105.958(4)^\circ$
Volume	$1946.7(4) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Calculated density	1.153 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.202 mm^{-1}	
F(000)	718	
Crystal size	$0.14 \times 0.10 \times 0.04 \text{ mm}$	
Theta range for data collection	5.10 to 25.93°	
Limiting indices	$-10 \leq h \leq 10$, $-13 \leq k \leq 14$, $-23 \leq l \leq 23$	
Reflections collected / unique	23487 / 7381 [R(int) = 0.0427]	
Completeness to theta =	25.93° 97.3 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7381 / 34 / 448	
Goodness-of-fit on F ²	1.036	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0514, wR2 = 0.1175	
R indices (all data)	R1 = 0.0781, wR2 = 0.1299	
Largest diff. peak and hole	0.394 and -0.393 e.Å ⁻³	

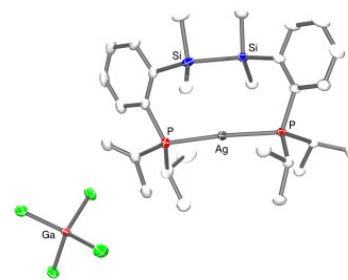
Chapitre II : Complexe 3

Identification code	pauline23	
Empirical formula	$C_{40}H_{40}AgCl_4GaP_2Si_2$	
Formula weight	1085.62	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
space group	P -1	
Unit cell dimensions	$a = 12.8111(10) \text{ Å}$	$\alpha = 85.074(3)^\circ$
	$b = 13.1996(11) \text{ Å}$	$\beta = 77.905(3)^\circ$
	$c = 15.2160(12) \text{ Å}$	$\gamma = 67.032(3)^\circ$
Volume	$2316.5(3) \text{ Å}^3$	
Z	2	
Calculated density	1.556 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.558 mm^{-1}	
F(000)	1094	
Crystal size	$0.18 \times 0.10 \times 0.06 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	5.20 to 26.37°	
Limiting indices	$-16 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 16$, $-19 \leq l \leq 19$	
Reflections collected / unique	31556 / 9272 [R(int) = 0.0370]	
Completeness to theta =	26.37 98.0 %	
Max. and min. transmission	0.9123 and 0.8290	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	9272 / 271 / 578	
Goodness-of-fit on F^2	1.043	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0419, wR2 = 0.1035	
R indices (all data)	R1 = 0.0538, wR2 = 0.1107	
Largest diff. peak and hole	1.789 and -1.707 e. Å^{-3}	



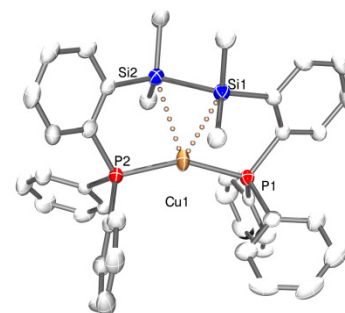
Chapitre II : Complexe 4

Identification code	pauline22
Empirical formula	$C_{28}H_{48}AgP_2Si_2Cl_4Ga$
Formula weight	822.17
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	orthorhombic, P 21 21 21
Unit cell dimensions	$a = 11.6304(4)$ Å $b = 14.5513(4)$ Å $c = 21.8859(7)$ Å
	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$3703.9(2)$ Å ³
Z	4
Calculated density	1.474 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.713 mm ⁻¹
F(000)	1680
Crystal size	0.08 x 0.08 x 0.06 mm
Theta range for data collection	5.17 to 26.37 °.
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 18, -25 ≤ l ≤ 27
Reflections collected / unique	29092 / 7507 [R(int) = 0.0317]
Completeness to theta =	26.37 98.9 %
Max. and min. transmission	0.875 and 0.880
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7507 / 78 / 381
Goodness-of-fit on F ²	1.026
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0195, wR2 = 0.0434
R indices (all data)	R1 = 0.0226, wR2 = 0.0447
Absolute structure parameter	0.236(7)
Largest diff. peak and hole	0.378 and -0.228 e.Å ⁻³



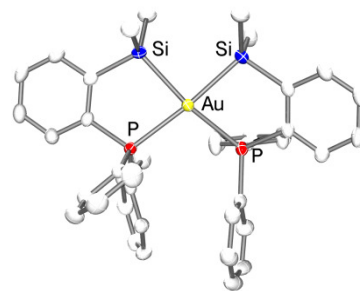
Chapitre II : Complexe 5

Identification code	pauline20	
Empirical formula	$C_{40}H_{40}CuP_2Si_2Cl_4Ga$	
Formula weight	998.84	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	triclinic, P -1	
Unit cell dimensions	$a = 11.3864(3) \text{ Å}$ $b = 13.1062(3) \text{ Å}$ $c = 16.1426(4) \text{ Å}$	$\alpha = 74.488(2)^\circ$ $\beta = 82.906(2)^\circ$ $\gamma = 75.135(2)^\circ$
Volume	$2239.67(10) \text{ Å}^3$	
Z	2	
Calculated density	1.481 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.588 mm^{-1}	
F(000)	1016	
Crystal size	0.10 x 0.08 x 0.06 mm	
Theta range for data collection	1.31 to 25.35 °	
Limiting indices	$-13 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-19 \leq l \leq 19$	
Reflections collected / unique	29767 / 8193 [R(int) = 0.0815]	
Completeness to theta =	25.35 99.8 %	
Max. and min. transmission	0.9107 and 0.8573	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8193 / 0 / 482	
Goodness-of-fit on F^2	0.981	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0498, wR2 = 0.0977	
R indices (all data)	R1 = 0.1098, wR2 = 0.1177	
Largest diff. peak and hole	0.508 and -0.534 e.(Å) ⁻³	



Chapitre II : Complexe 11

Identification code	pauline17
Empirical formula	$C_{40}H_{40}AuP_2Si_2Cl_4Ga$
Formula weight	1047.33
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	$a = 15.5919(3)$ Å $b = 13.0294(2)$ Å $c = 21.5311(3)$ Å
Volume	$4236.20(12)$ Å ³
Z	4
Calculated density	1.642 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.508 mm ⁻¹
F(000)	2064
Crystal size	0.28 x 0.26 x 0.012 mm
Theta range for data collection	5.11 to 26.37 °.
Limiting indices	-16 ≤ h ≤ 19, -16 ≤ k ≤ 16, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected / unique	54689 / 8611 [R(int) = 0.0291]
Completeness to theta =	26.37 99.2 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8611 / 0 / 455
Goodness-of-fit on F ²	1.066
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0184, wR2 = 0.0436
R indices (all data)	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0456
Largest diff. peak and hole	0.503 and -0.774 e.Å ⁻³



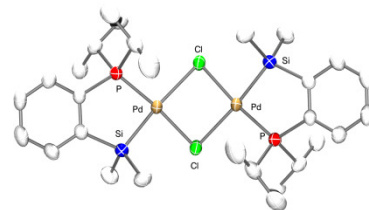
$$\alpha = 90^\circ$$

$$\beta = 104.426(1)^\circ$$

$$\gamma = 90^\circ$$

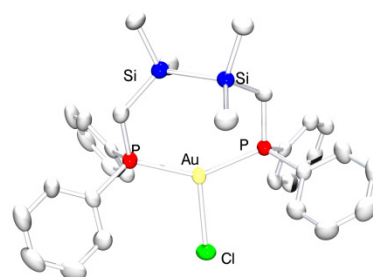
Chapitre II : Complexe 13

Identification code	pauline16m	
Empirical formula	$C_{35}H_{56}Cl_2P_2Pd_2Si_2$	
Formula weight	878.62	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	$a = 17.1648(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 13.5674(2)$ Å	$\beta = 109.0270(10)^\circ$.
	$c = 19.0863(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$4202.00(12)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.389 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.138 mm ⁻¹	
F(000)	1800	
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	5.21 to 30.51°.	
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 24, -19 ≤ k ≤ 17, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	32113	
Independent reflections	6390 [R(int) = 0.0328]	
Completeness to theta = 30.51°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8755 and 0.7640	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6390 / 237 / 271	
Goodness-of-fit on F ²	1.060	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0280, wR2 = 0.0634	
R indices (all data)	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0698	
Largest diff. peak and hole	0.673 and -0.395 e.Å ⁻³	

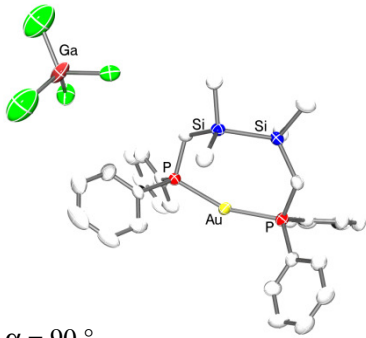


Chapitre II : Complexe 15

Identification code	pauline13m
Empirical formula	$C_{30}H_{36}AuClP_2Si$
Formula weight	747.12
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2(1)2(1)2(1)
Unit cell dimensions	$a = 10.5602(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 16.2529(3)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 36.3419(7)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$6237.5(2)$ Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.591 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.000 mm ⁻¹
F(000)	2960
Crystal size	0.60 x 0.20 x 0.02 mm ³
Theta range for data collection	5.12 to 28.28°.
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 21, -45 ≤ l ≤ 48
Reflections collected	98348
Independent reflections	15370 [R(int) = 0.1011]
Completeness to theta = 28.28°	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.412991
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15370 / 0 / 657
Goodness-of-fit on F ²	1.025
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.0676
R indices (all data)	R1 = 0.0618, wR2 = 0.0734
Absolute structure parameter	-0.013(4)
Largest diff. peak and hole	1.491 and -0.830 e.Å ⁻³

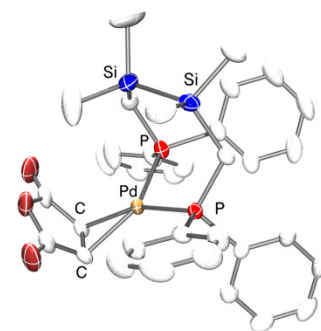


Chapitre II : Complexe 16

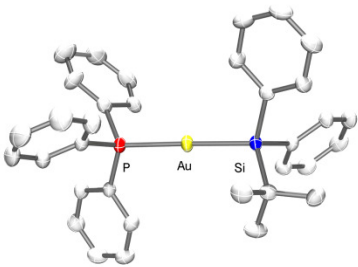
Identification code	pauline15	
Empirical formula	$C_{30}H_{36}AuP_2Si_2Cl_4Ga \cdot CHCl_3$	
Formula weight	1042.56	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	monoclinic, P 21/c	
Unit cell dimensions	$a = 15.5093(9) \text{ Å}$ $b = 18.7999(11) \text{ Å}$ $c = 14.1951(9) \text{ Å}$	
	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90.414(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volume	$4138.8(4) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Calculated density	1.673 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.800 mm ⁻¹	
F(000)	2040	
Crystal size	0.16 x 0.16 x 0.04 mm	
Theta range for data collection	1.31 to 25.35 °	
Limiting indices	-18 ≤ h ≤ 18, -22 ≤ k ≤ 17, -16 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected / unique	20542 / 7534 [R(int) = 0.0543]	
Completeness to theta =	25.35 99.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7534 / 6 / 395	
Goodness-of-fit on F ²	1.028	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0570, wR2 = 0.1415	
R indices (all data)	R1 = 0.0896, wR2 = 0.1591	
Largest diff. peak and hole	3.389 and -3.301 e.Å ⁻³	

Chapitre II : Complexe 17

Identification code	pauline14	
Empirical formula	$C_{34}H_{38}O_3P_2PdSi_2$	
Formula weight	719.16	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	monoclinic, P 21/c	
Unit cell dimensions	$a = 18.3237(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.4175(2)$ Å	$\beta = 119.7620(10)^\circ$
	$c = 20.4222(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3384.12(12)$ Å ³	
Z	4	
Calculated density	1.412 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.746 mm ⁻¹	
F(000)	1480	
Crystal size	0.18 x 0.06 x 0.02 mm	
Theta range for data collection	2.00 to 25.91 °	
Limiting indices	$-22 \leq h \leq 22$, $-12 \leq k \leq 12$, $-24 \leq l \leq 25$	
Reflections collected / unique	38558 / 6572 [R(int) = 0.0846]	
Completeness to theta =	25.91 99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6572 / 0 / 383	
Goodness-of-fit on F ²	1.004	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0698	
R indices (all data)	R1 = 0.0703, wR2 = 0.0799	
Largest diff. peak and hole	0.496 and -0.363 e.Å ⁻³	

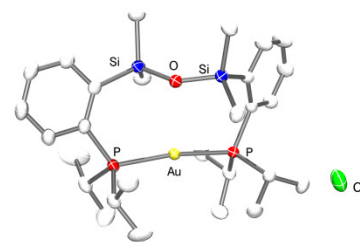


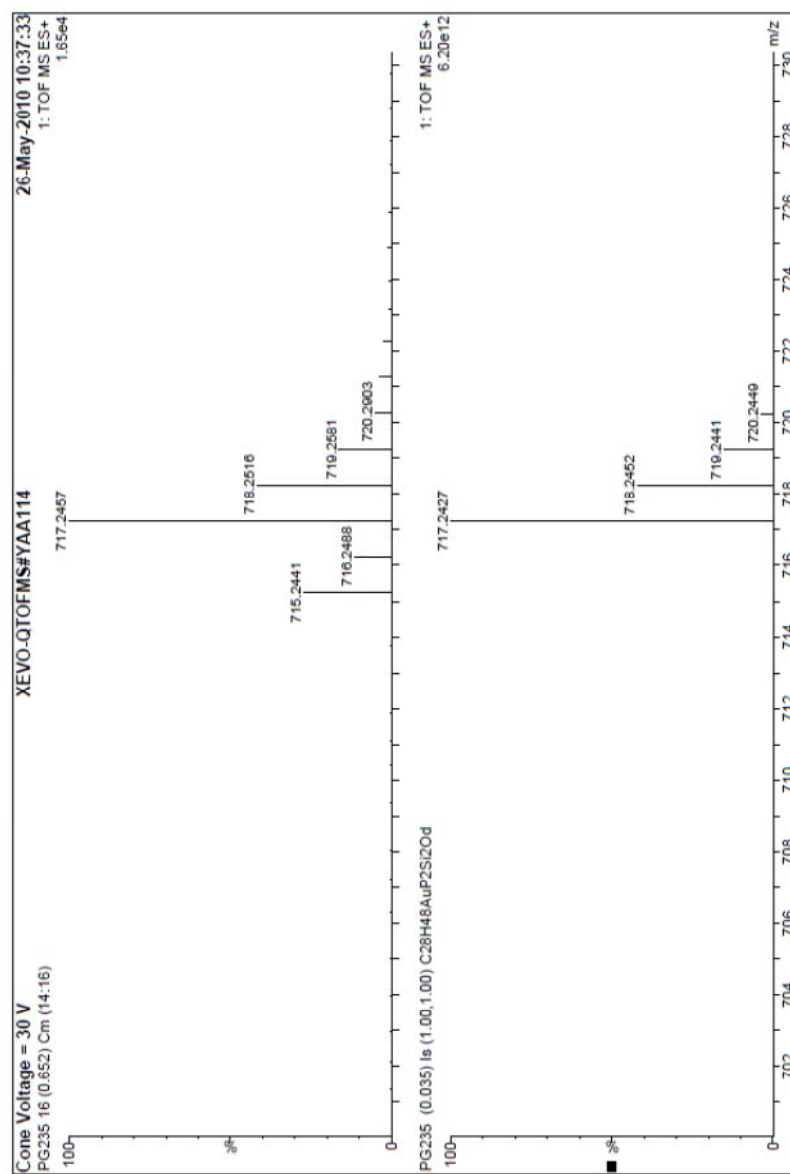
Chapitre III : complexe 11

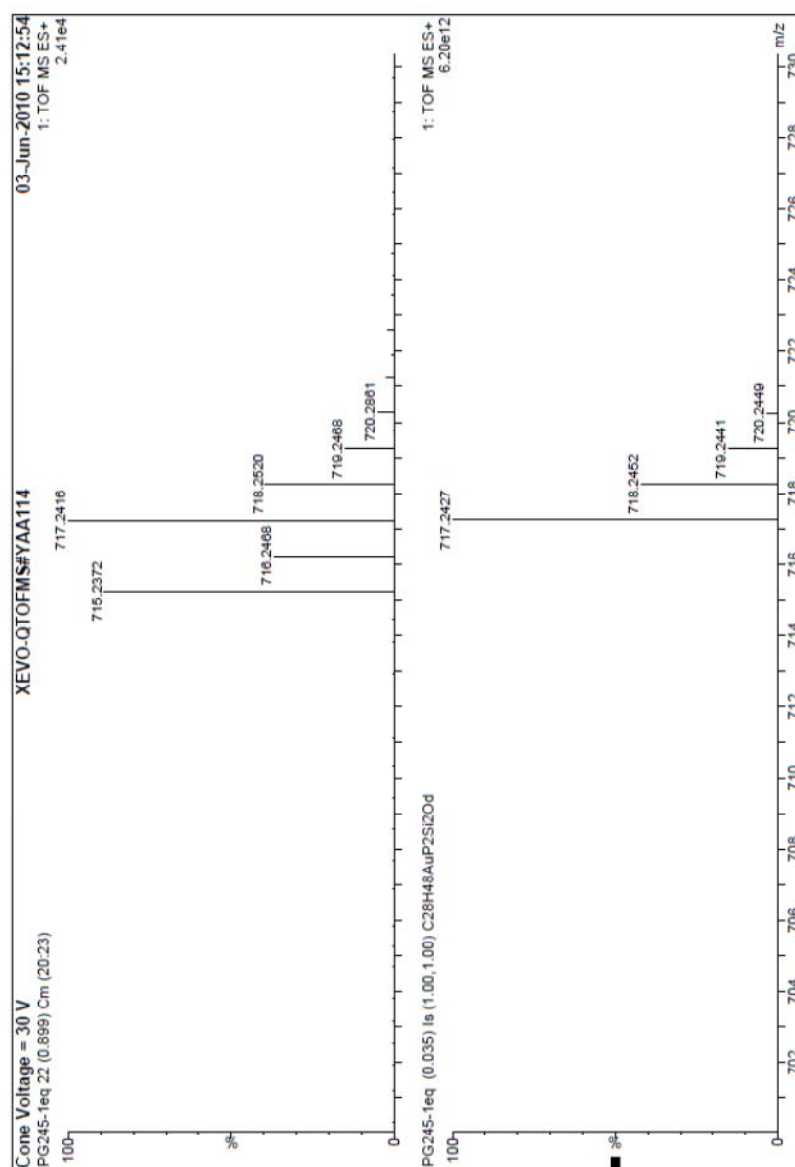
Identification code	Pauline25	
Empirical formula	C ₃₄ H ₃₄ AuPSi	
Formula weight	698.64	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	$\alpha = 105.604(2)^\circ$ $\beta = 95.689(3)^\circ$ $\gamma = 109.471(2)^\circ$
Crystal system, space group	triclinic, P -1	
Unit cell dimensions	$a = 9.3722(5) \text{ Å}$ $b = 12.7243(7) \text{ Å}$ $c = 14.3361(9) \text{ Å}$	
Volume	1518.54(15) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.528 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.956 mm ⁻¹	
F(000)	692	
Crystal size	0.16 x 0.08 x 0.08 mm	
Theta range for data collection	1.51 to 30.57 °	
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected / unique	54120 / 9281 [R(int) = 0.0231]	
Completeness to theta = 30.57	99.4 %	
Max. and min. transmission	0.6925 and 0.5044	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9281 / 207 / 391	
Goodness-of-fit on F ²	1.163	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0177, wR2 = 0.0496	
R indices (all data)	R1 = 0.0214, wR2 = 0.0623	
Largest diff. peak and hole	0.888 and -0.678 e. Å ⁻³	

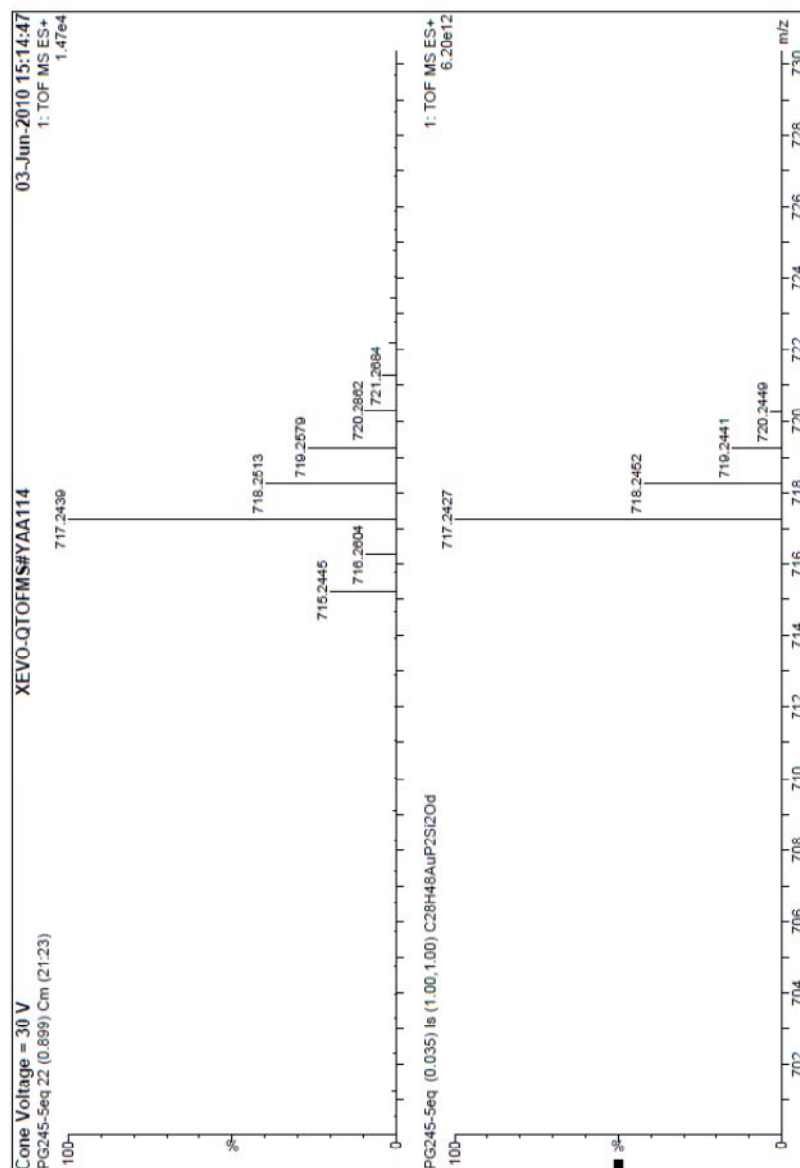
Chapitre III : Complexe 13

Identification code	pauline12m	
Empirical formula	$C_{29}H_{50}AuCl_3OP_2Si_2$	
Formula weight	836.13	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	$a = 11.2129(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 17.4577(3)$ Å	$\beta = 103.9730(10)^\circ$.
	$c = 19.2564(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$3657.93(11)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.518 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.415 mm ⁻¹	
F(000)	1680	
Crystal size	0.616 x 0.274 x 0.259 mm ³	
Theta range for data collection	5.13 to 30.51°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -24 ≤ k ≤ 19, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	57666	
Independent reflections	11098 [R(int) = 0.0387]	
Completeness to theta = 30.51°	99.5 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.4722 and 0.2413	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11098 / 45 / 383	
Goodness-of-fit on F ²	1.014	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0242, wR2 = 0.0540	
R indices (all data)	R1 = 0.0365, wR2 = 0.0586	
Largest diff. peak and hole	1.716 and -0.563 e.Å ⁻³	



Chapitre III :Mass spectrum of 13 (conditions: 1.5 bar $^{18}\text{O}_2$)

Chapitre III : Mass spectrum of 13 (conditions: 1eq H₂¹⁸O)

Chapitre III : Mass spectrum of 13 (conditions: 5eq H₂¹⁸O)

Abstract

The aim of this PhD work was to study the coordination chemistry of silane and disilane ligand with coinage metals. In this perspective, we developed polyfunctional ligand incorporating (di)silane fragments and phosphine chelating groups in order to evidence new metal/ligand interactions. We used a joint experimental/theoretical approach to address these fundamental questions.

In the first chapter, we evidenced that silane and stannane ligand could act as σ -acceptor ligands by an Au \rightarrow Si and Au \rightarrow Sn interaction. During the study of the influence of silicon substituents we showed that a significant Au \rightarrow Si interaction is only observed when the fluorine atom is positioned *trans* to the donor gold center. Indeed, it allows to optimize the overlap between the low-lying, accepting orbital centered at silicon ($\sigma^*\text{SiF}$) and the occupied, donating d orbital at gold

In the second chapter, we evidenced different coordination modes between σ -SiSi bonds and copper, silver and gold. With copper we isolated and characterized the first σ -complex of coinage metal structurally characterized. We also showed throughout the analogous silver complex, in which the σ -SiSi bond remains pendant, that the $\sigma(\text{SiSi})\rightarrow\text{Cu}$ interaction is not imposed by the ligand structure. Finally, with gold an original process that is the σ -SiSi oxidative addition to afford a gold (III) bis-silyl complex was evidenced.

In the third chapter, we further investigated the unusual behavior of gold toward σ -SiSi bond. Thought, we showed that the oxidative addition is a general process, and was observed even in an intermolecular version. We also evidenced three types of original reactivities with gold complexes: (i) oxygen insertion into the Si-Si bond involving a Au(I)/Au(III) sequence, (ii) formal metathesis of σ -SiSi bond and (iii) migratory insertion reaction of an alkyne with a gold(I) silyl complex.

Key-words: Silane, σ -acceptor ligand, coinage metals, σ complex, oxidative addition, reactivity, experience/computation

Coordination originale de ligands phosphine-silanes sur le cuivre, l'argent et l'or: Silanes comme ligands σ -accepteurs et activation de liaisons σ -SiSi

Thèse présentée et soutenue par **Pauline Gualco**, le **11 avril 2012** à **Toulouse**

Directeurs de thèse : **Laurent Maron** et **Didier Bourissou**

Discipline : Chimie Moléculaire

Ce travail a porté sur l'étude de la chimie de coordination de ligands silanes et disilanes avec les métaux du groupe 11. Pour mener cette étude, nous nous sommes appuyés sur une stratégie consistant à utiliser des ligands polyfonctionnels, incorporant des fragments (di)silane et des groupements chélatants de type phosphines pour mettre en évidence de nouvelles interactions métal/ligands. Nous avons utilisé une approche conjointe expérience/théorie pour adresser ces questions fondamentales.

Dans le premier chapitre, nous avons mis en évidence que les ligands silane et stannane pouvaient se comporter comme des ligands σ -accepteurs par le biais d'une interaction $\text{Au} \rightarrow \text{Si}$ et $\text{Au} \rightarrow \text{Sn}$. Lors de l'étude de l'influence des substituents sur le silicium, nous avons démontré qu'une interaction considérable $\text{Au} \rightarrow \text{Si}$ n'est observée que seulement si un atome de fluor est en position *trans* de l'or. En effet, ceci permet d'optimiser le recouvrement entre l'orbitale acceptrice basse du silicium (σ^*_{SiF}) et l'orbitale donneuse (d) de l'or.

Dans le second chapitre, nous avons mis en évidence différents modes de coordination de liaison σ -SiSi avec le cuivre, l'argent et l'or. Avec le cuivre, nous avons isolé et caractérisé le premier complexe σ avec un métal du groupe 11 caractérisé cristallographiquement. Nous avons aussi démontré à travers le complexe analogue d'argent, ne présentant pas de coordination de la liaison σ -SiSi, que l'interaction $\sigma(\text{SiSi}) \rightarrow \text{Cu}$ n'est pas imposée par la structure du ligand. Finalement, avec l'or nous avons mis en évidence un processus original d'addition oxydante de la liaison σ -SiSi qui a conduit à la formation de complexe d'or(III) bissilyle.

Dans le troisième chapitre, le comportement inusuel de l'or vis-à-vis de la liaison Si-Si a été étudié plus en détail. Nous avons ainsi démontré que le processus d'addition oxydante été généralisable à la version intermoléculaire. Nous avons également mis en évidence trois types de réactivité originale avec les complexes d'or : (i) l'insertion d'oxygène dans la liaison Si-Si grâce à une séquence redox $\text{Au(I)}/\text{Au(III)}$, (ii) une réaction formelle de métathèse σ -SiSi et (iii) une étape d'insertion migratoire d'un alcyne avec un complexe d'or(I) silyle.